



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

GENERÁTOR ENERGIE PRACUJÍCÍ NA KŮŽI
ČLOVĚKA

ENERGY HARVESTER WORKING ON EPIDERMIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Peter Fecko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

BRNO 2017

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav mikroelektroniky

Student: Peter Fecko
Ročník: 3

ID: 173643
Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Generátor energie pracující na kůži člověka.

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte elektrochemické zdroje energie pracující se solemi, vyskytující se v potu člověka. Navrhněte a vyrobte elektrody za využití tenké fólie a tenkovrstvé technologie na flexibilním substrátu kombinací různých technologických postupů tak, aby byl celý systém lehce ohebný a připnutelný na tělo člověka. Provedte základní testování stability napětí a proudové zatížitelnosti. Popište technologické možnosti konstrukce celého systému a jeho propojitelnost s navazujícími senzorickými částmi, které bude napájet.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 8.6.2017

Vedoucí práce: doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.
Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

V tejto bakalárskej práci sa preskúmavajú možné spôsoby realizácie zariadenia na výrobu elektrickej energie z potu vylučovaného kožou človeka. Chemické zloženie ľudského potu bolo vyhľadávané v článkoch a publikáciách zaoberajúcich sa touto problematikou. Podľa nich boli stanovené približné hodnoty koncentrácií iónov solí (a iných látok) a okrem toho sa zvažil aj výber adekvátnej kombinácie elektródových kovov potrebných na teoretické fungovanie generátora. Ďalej bol navrhnutý koncept a postup výroby tohto generátora. Experimentálne bola určená napäťová závislosť a stabilita na zmene koncentrácie solí v roztoku reprezentujúcom pot človeka. Nasledovala samotná výroba generátorového článku podľa navrhnutého postupu výroby a meranie jeho prúdovej zaťažiteľnosti.

ABSTRACT

This work focuses on theoretical designing of a device harvesting energy from perspiration on human epidermis. Chemical composition of the human sweat was researched from articles and publications dealing with this problem. Following their results the approximate concentration values of ionic salts (and other substances) were established, also an adequate combination of electrode metals were examined, theoretically making the energy harvester functional. Next proposal described a draft and production procedures towards manufacturing the harvester. Evaluation of voltage stability and dependency was made on changes in ionic concentrations of the electrolyte, representing human sweat. Finally, the harvester cell was produced according to proposed manufacturing methods and the cell performance was measured.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

elektrochémia, štandardný elektródový potenciál, potné žľazy, zloženie ľudského potu, tenká vrstva, naparovanie Parylenu, argentochloridová AgCl elektróda, horčíková Mg elektróda, elektrochemické pokovovanie

KEYWORDS

electrochemistry, standard electrode potential, eccrine sweat glands, composition of human sweat, thin layer, vapor deposition of Parylene, silver chloride AgCl electrode, magnesium Mg electrode, electroplating

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

FECKO, P. *Generátor energie pracující na kůži člověka*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky, 2017. 51 s. (4 příl.) Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému *Generátor energie pracujúci na kúži človeka* som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, predovšetkým som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa 8.6.2017

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Jaromírovi Hubálkovi, Ph.D. za účinnú pedagogickú a odbornú pomoc a navedenie do problematiky mojej bakalárskej práce. Ďalej sa chcem poďakovať Ing. Vojtěchovi Svatošovi za čas a odbornú výpomoc pri procese výroby.

V Brne dňa 8.6.2017

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	1
1 Elektrochemické články	2
1.1 Elektrická práca článku.....	2
1.2 Galvanické alebo Voltaické procesy.....	3
1.2.1 Elektrolýza – Faradayove zákony.....	4
1.2.2 Nernstova rovnica.....	5
1.2.3 Štandardný elektródový potenciál	5
2 Povrch kože a zloženie potu	7
2.1 Koža.....	7
2.2 Potné žľazy	7
2.3 Chemické zloženie potu a jeho zmeny	8
3 Návrh riešenia, výrobné a technologické postupy	10
3.1 Výber a charakteristika výrobných materiálov	10
3.1.1 Biokompatibilita	10
3.1.2 Použité materiály	10
3.1.3 Kompatibilita s výrobnými procesmi	11
3.2 Popis navrhovaného riešenia generátora.....	12
3.3 Výrobné procesy	14
3.3.1 Proces naparovania Parylenu	14
3.3.2 Postup leptania pórov cez elektródy	15
3.3.3 Elektrodopozícia horčíka na medený substrát	16
3.3.4 Elektrodopozícia striebra a vytvorenie vrstvy chloridu strieborného .	17
3.4 Riešenie kontaktovania elektród na štandardný konektor	17
4 Experimentálna časť	19
4.1 Meranie potenciálu medzi AgCl a Mg elektródami v rôznych koncentráciách roztoku	19
4.1.1 Príprava a postup merania.....	19
4.1.2 Vyhodnotenie výsledkov	21
4.2 Realizácia návrhu.....	25
4.2.1 Príprava a postup pri vyleptávaní pórov	25

4.2.2	Výroba elektród	31
4.2.3	Zostavenie generátora z vytvorených častí	35
4.3	Testovanie prúdovej zaťažiteľnosti článku	35
5	Záver	37
	Literatúra	38
	Zoznam symbolov, veličín a skratiek	40
	Zoznam obrázkov	41
	Zoznam tabuliek	43
	Zoznam príloh	44

ÚVOD

Vývoj v oblastiach materiálových vied a nanotechnológií viedol k rozšíreniu možností návrhu a následnej realizácie rôznych materiálových štruktúr, senzorov a implantátov, ktoré majú potenciál využitia v medicíne, v zmysle integrácie do ľudského tela, alebo aplikácie fungujúce na koži človeka, ktoré dokážu získať dôležité informácie o stave organizmu. Takáto elektronika zvyčajne vyžaduje zdroj elektrickej energie na napájanie.

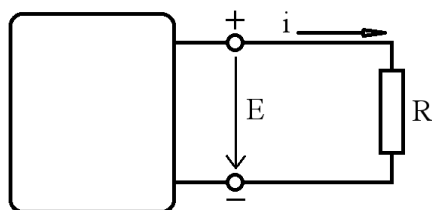
Požiadavky na takýto zdroj sa pohybujú v oblastiach ako sú biokompatibilita, kompaktnosť, výkon a výdrž, uskutočniteľnosť z hľadiska technológií a podobne. Pri vývoji zdrojov splňujúce tieto parametre je výhodné sa zamerať na zužitkovanie biomechanickej, alebo biochemickej energie generovanej v ľudskom tele.

V tejto práci je preskúmaný biochemický energetický potenciál, konkrétne možnosť využitia solí vyskytujúcich sa v pote človeka. Ten sa po vylúčení na koži ďalej spotrebuje ako elektrolyt, ktorý by bol súčasťou galvanického článku tvoreného aj elektródami umiestnenom na povrchu kože. Zameranie bude na návrh takého článku, ktorý by bol flexibilný, zhotovený využitím dostupných technológií a materiálov, a ktorý by neobmedzoval nositeľa v pohybe. Ideálnym riešením by bola tiež možnosť napájať ním možné senzory, ktoré sú taktiež funkčne prispôsobené na aplikáciu na telo človeka a nahradili by konvenčne používané sekundárne články. Takýto článok by ďalej samozrejme prešiel testovaním jeho napäťovej stability a výkonu.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

1.1 Elektrická práca článku

Elektrochemický článok (ako termodynamický systém) s dvoma vývodmi, medzi ktorými je elektrický potenciálový rozdiel, napája externú záťaž - rezistor (Obr.1.1).



Obr. 1.1 Elektrochemický článok vykonávajúci prácu na externej záťaži.

Takýto zdroj pri prenesení náboja Q medzi potenciálmi s rozdielom E vykoná na externom obvode s R elektrickú prácu

$$w_e = Q \cdot E \quad (1)$$

Pre náboj Q prenášaný elektrónmi platí

$$Q = n \cdot F \quad (2)$$

kde F je Faradayova konštanta, ako náboj jedného mólu elektrónov ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a n je počet molov prenesených elektrónov.

Celková práca systému vykonaná na externej záťaži je teda $-nFE$ a je záporná pretože systém prenáša energiu svojmu okoliu. Kombinovaním prvého termodynamického zákona a zmeny Gibbsovej (voľnej) energie ΔG systému pri konštantnej teplote a tlaku dostaneme rovnosť medzi elektrickou prácou a Gibbsovou energiou [1]

$$\Delta G_{T,P} = w_e = -nFE \quad (3)$$

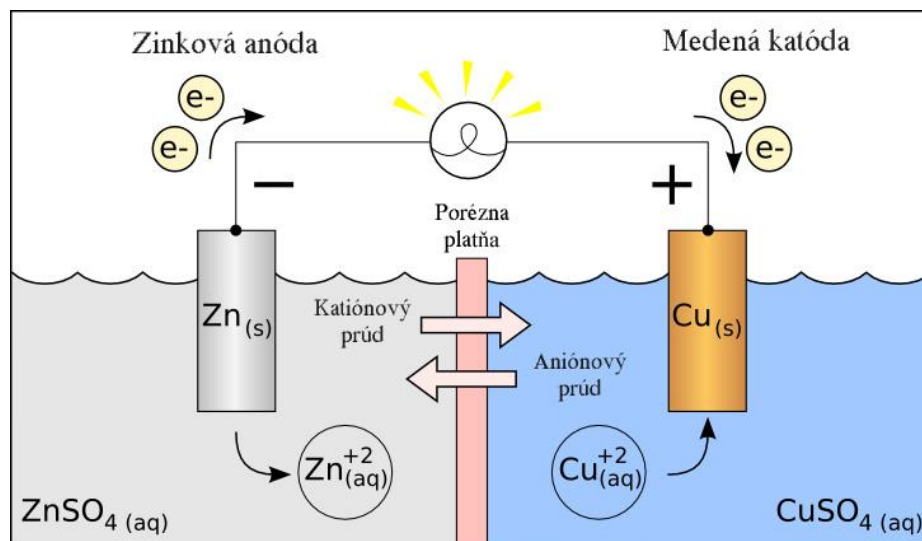
kde $\Delta G_{T,P}$ je zmena Gibbsovej energie pri konštantnej teplote a tlaku, n je v tomto prípade počet molov elektrónov na mól reakcie, F je Faradayova konštanta ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a E je potenciálový rozdiel. Táto rovnosť vyjadruje, že elektrický potenciál vytvorený takýmto článkom je priamo úmerný zmene Gibbsovej energie pri chemickej reakcii v článku. [1]

Rovnica (3) dáva možnosť určovať zmenu Gibbsovej energie bez potreby merať konštanty rovnováhy a zmeny enthalpie alebo entropie v systéme. Podľa druhého termodynamického zákona spôsobí samovoľný proces pri konštantnej teplote a tlaku

pokles v Gibbsovej energii. Znaková konvencia pre ΔG chemickej reakcie hovorí, že ak chemická reakcia prebieha zľava doprava, tak je ΔG záporná. [1]

1.2 Galvanické alebo Voltaické procesy

Základná funkcia galvanického článku je premena chemickej energie na energiu elektrickú. Príklad takéhoto článku je na obr. 1.2. Kovy zinku a medi sú ponorené do roztokov ich príslušných solí a oddelené semipermeabilnou (poréznu) membránou.



Obr. 1.2 Príklad galvanického článku s elektródami zo zinku a medi v roztokoch ich solí [2].

Z pohľadu obrázka, na pravej elektróde prebieha chemický proces zvaný redukcia:



kde e^- sú elektróny prijaté z roztoku (v prípade oxidácie vylúčené do roztoku) a z udáva počet týchto elektrónov. Príklad zápisu podľa obr. 1.2 bude teda $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$.

Naopak, na ľavej elektróde prebieha oxidácia:



Príklad zápisu bude v tomto prípade $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$.

Celkový chemický proces článku na obr. 1.2 sa dá vyjadriť sčítaním individuálnych reakcií:



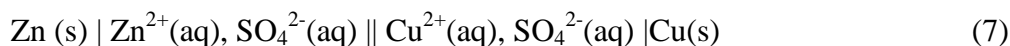
Pri dodržaní konvencie spomenutej na konci predchádzajúcej kapitoly, ak reakcia prebieha samovoľne zľava doprava, zmena Gibbsovej energie je negatívna a podľa vzorca (3) je celkový elektrický potenciál článku kladný a vzhľadom na to je pravá elektróda (Cu) kladná oproti ľavej elektróde (Zn), ktorá je záporná. [1]

Z hľadiska externého zdroja je smer prúdu z kladného pólu do záporného pólu článku a elektróny prúdia opačným smerom, v článku má tento prúd smer od anódy ku katóde. [1]

Ľavá elektróda (Zn) sa nazýva anóda (zápornej polarita) a prebieha na nej oxidácia (ión predá elektróde elektróny) a pravá elektróda (Cu) sa nazýva katóda (kladnej polarita) a prebieha na nej redukcia (ión prijme elektróny z elektródy). [1]

Tieto priebehy sa znázorňujú polo-článkovými reakciami, všeobecný zápis takejto reakcie ukazujú rovnice (4) a (5). Na to aby reakcie na polo-článku prebehli, musia byť elektródy spojené vodičom a ich elektrolyty polopriepustnou membránou (alebo soľným mostíkom). V prípade reakcie podľa obr. 1.2, každým oxidovaným atómom Zn je redukovaný jeden ión Cu^{2+} . Elektróny vyniknuté pri oxidácii anódy prejdú až k povrchu katódy, kde redukujú Cu^{2+} ióny na solid medi. Medzitým síranové anióny SO_4^{2-} prechádzajú skrz membránu opačným smerom, aby bola dodržaná rovnováha nábojov v celom článku. [3]

Reakcia elektrochemického článku by sa dala zapísať nasledujúcim výrazom znázorňujúcim galvanický článok od ľavej elektródy po pravú



kde vertikálna čiara znázorňuje fázové rozhrania a dvojité vertikálna čiara značí oddelenie elektrolytov polopriepustnou membránou, alebo soľným mostíkom.

1.2.1 Elektrolýza – Faradayove zákony

Priebeh redoxných reakcií pri elektrolýze a množstvo preneseného náboja pri oxidácii alebo redukcii popísal Michael Faraday v roku 1833 svojimi zákonmi:

1. Faradayov zákon

Množstvo látky vyprodukovanej elektrickým prúdom je priamo úmerná náboju Q prenesenému týmto elektrickým prúdom.

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (8)$$

kde m je hmotnosť látky, I určuje veľkosť prúdu prechádzajúceho systémom a prenášajúcom náboj Q v čase t . Označenie A vyjadruje elektrochemický ekvivalent danej látky, ktorý je vyjadrený druhým Faradayovým zákonom.

2. Faradayov zákon

Hmotnosti rôznych prvkov vylúčených daným celkovým nábojom sú chemicky ekvivalentné.

$$m = \frac{M_m}{F \cdot z} \cdot Q = \frac{M_m}{F \cdot z} \cdot I \cdot t \Rightarrow A = \frac{M_m}{F \cdot z} \quad (9)$$

kde M_m je molárna hmotnosť látky oxidovanej, alebo redukovanej, F je Faradayova konštanta ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a z je počet elektrónov potrebných na vylúčenie prvku.

Pomocou Faradayových zákonov elektrolýzy je možné správne predpokladať veľkosť chemickej zmeny pri reakcii, ak je známy prúd prechádzajúci systémom a množstvo uvoľnenej látky, ak je známy elektrochemický ekvivalent tejto látky. Tieto poznatky sa často využívajú pri elektrochemickej depozícii, resp. elektrickom pokovovaní, kde sa do určitej miery dá určiť približné množstvo nadeponovanej vrstvy, teda aj jej hrúbka. [4]

Neboli potvrdené žiadne výnimky z týchto pravidiel. Prípadné výnimky sa dajú vysvetliť zanedbaním ďalších chemických dejov v reakcii, alebo sčasti neelektrolytickým charakterom týchto dejov. [4]

1.2.2 Nernstova rovnica

Nernstova rovnica určuje vzťah potenciálu generovaného elektrochemickým článkom k aktivitám chemických látok podieľajúcich sa na reakcii v článku a k štandardnému potenciálu E° a má tvar

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \quad (10)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T je absolútna teplota, F je Faradayova konštanta a parameter n predstavuje počet molov elektrónov, ktoré prešli vonkajším obvodom. Koeficienty a_x sú aktivity látok vo všeobecnej chemickej reakcii prebiehajúcej zľava doprava. Všeobecná chemická reakcia má tvar [1]



Pre reakciu (6) podľa tvaru rovnice (10) dostaneme Nernstovu rovnicu pre článok (7) (obr. 1.2)

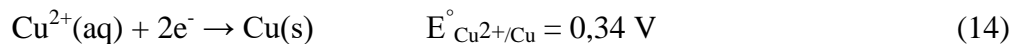
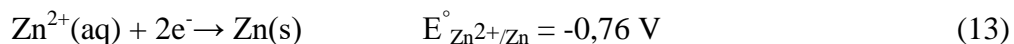
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (12)$$

1.2.3 Štandardný elektródový potenciál

Aby sa dali predpokladať potenciály galvanických článkov, určili sa hodnoty štandardných elektródových potenciálov pre oxidačné/redukčné činidle. Označuje sa E° a boli stanovené meraním proti štandardnej vodíkovej elektróde pri 1 M koncentrácii roztokov, tlaku 1 atmosféry ($\sim 101 \text{ kPa}$) a teplote 25°C . Vodíková elektróda pozostáva z platinovej elektródy pokrytej čiernou platinou, okolo ktorej prebubláva vodíkový plyn a tejto elektróde bol priradený štandardný potenciál $0,000 \text{ V}$. [1][5]

Hodnoty štandardných elektródových potenciálov sú uvedené v tabuľke v prílohe A.1. Hodnoty E° v tabuľke určujú redukčné potenciály, takže lítium na vrchu s najzápornejším potenciálom indikuje, že tento kov je najsilnejším redukčným činidlom. Ak je potrebné vedieť oxidačný potenciál, stačí obrátiť znamienko, keďže oxidačno-redukčné reakcie sú v reverznom vzťahu. [5]

Z tabuľky v prílohe A.1 sú pre elektródy v elektrochemickom článku (7) stanovené tieto reakcie a ich štandardné potenciály



Keďže sú v tabuľke uvedené redukčné štandardné potenciály a zinková elektróda je v tomto prípade anódou, na ktorej má prebiehať oxidácia, potenciál Zn elektródy bude mať opačné znamienko. Teda celkový potenciál článku bude pri štandardných podmienkach

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,1 \text{ V} \quad (15)$$

Dosadením do vzorca pre zmenu Gibbsovej energie (3) bude táto zmena záporná, čo znamená, že elektrochemická reakcia bude prebiehať spontánne a systém bude schopný dodávať elektrickú energiu externému obvodu.

V praxi však nemusia byť splnené štandardné podmienky a celkový potenciál článku bude odlišný, ten sa dá určiť z Nernstovej rovnice (10).

2 POVRCH KOŽE A ZLOŽENIE POTU

2.1 Koža

Koža je vrstvomitý orgán pokrývajúci celé telo a funguje ako ochranná bariéra proti vonkajším vplyvom, ako sú žiarenie, poranenia a mikroorganizmy. Okrem toho disponuje aj termoregulačnou a senzorickou schopnosťou a má aj vylučovaciu funkciu.

Koža je tvorená dvomi vrstvami:

- **pokožka (epiderma)** tvorí najvrchnejšiu vrstvu a pozostáva z buniek, ktoré mitózou (delením) produkujú nové kožné bunky a tie nahrádzajú mŕtve bunky, ktoré sa neustále odlupujú z povrchu. Takisto produkuje melanín, zodpovedný za sfarbenie kože a proteín keratín, ktorý poskytuje koži ochranu proti odreninám a robí ju vodotesnou.
- **zamša (derma)** je hneď pod epidermou a je hrubšia. Táto vrstva celkovo dodáva pružnosť (elastické vlákna) a pevnosť (kolagénové vlákna), prechádza ňou nervová sieť a nervové zakončenia - receptory, ktoré spracúvajú zmyslové informácie. V jej vrchnej vrstve, na hranici s pokožkou, sú zvlnené papily, ktoré pomáhajú udržať tieto vrstvy spojené a vďaka tomu má človek aj odtlačky prstov. Okrem toho obsahuje zárodky vlasov (folikuly) a kožné žľazy. [6]

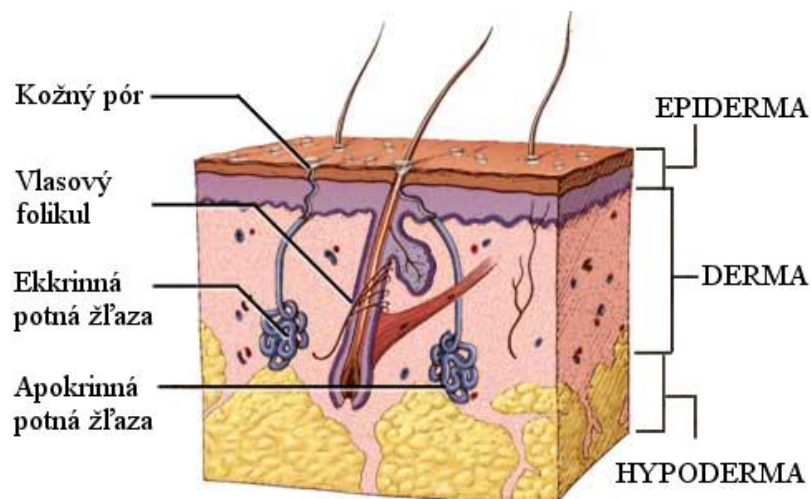
Týmto vrstvám robí oporu hrubá vrstva spojovacieho tkaniva a tuku nazývaná **podkožné väzivo (hypoderma)**. [6]

2.2 Potné žľazy

Na obr. 2.1 je načrtnuté uloženie potných žliaz v kožných vrstvách. Tie vystupujú až na povrch pokožky ako kožný pór, kde vylučujú odpadný materiál z organizmu vo forme potu.

Sú známe dva typy:

- **ekkrinné potné žľazy** sú najpočetnejšie, najdôležitejšie a najrozšírenejšie spomedzi kožných žliaz. Spôsobujú potenie a produkujú pot, ktorý je vypudený na povrch kože cez póry. Asistujú pri termoregulácii tela (ochladenie pri prehrievaní organizmu).
- **apokrinné potné žľazy** sú primárne lokalizované v oblasti podpazuší a okolo genitálií. Produkujú sekret, ktorý je iný, ako pri ekkrinnom potení. Ich výlučky sú ďalej rozkladané baktériami, čo vytvára špecifický pach. [6]



Obr. 2.1 Prierez štruktúry kože zobrazujúci aj uloženie ekkrinných a apokrinných potných žliaz [6].

Okrem potných žliaz existujú v koži aj mazové žľazy, ktoré ústia vo vlasových folikulách a vylučujú olej na povrch vlasov a kože [6].

Tab. 2.1 Popis niektorých vlastností ekkrinných potných žliaz [7].

Fyzikálne vlastnosti pre ekkrinné potné žľazy		Oblasť	Približná hustota ekkrinných žliaz na cm ⁻²
Povrchové napätie potu [mN/m]	71,8		
Zloženie potu (% vody)	99	Prst na nohe	550
Maximálny hydrostatický tlak (kN/m ²)	70	Dlaň, prst	250
Rýchlosť vypudzovania potu (SW - sweat rate) na žľazu (nL/min)	1-20	Čelo, predlaktie	150
Počet žliaz na jedinca (x10 ⁶)	1,6-5	Brucho, chrbát, nohy	100

Z tab. 2.1 vyplýva, že pot vylučovaný ľudským telom tvorí 99% vody. Zvyšný podiel objemu bude pozostávať z látok zvaných biomarkery, medzi nimi aj ióny solí, ktorých sa týka práve problematika zloženia elektrolytu v tejto práci. Nasledujúca časť tejto kapitoly sa bude zaoberať zloženiu potu a závislosti koncentrácií týchto látok v pote na rôznych faktoroch. [7]

2.3 Chemické zloženie potu a jeho zmeny

Tab. 2.2 má za úlohu priblížiť typický obsah niektorých látok vyskytujúcich sa v pote. Závislosť koncentrácie látok na SW určuje premenlivosť koncentrácie týchto látok na povrchu na zmenu množstva vypudzovaného potu za čas. Pre závislé látky je táto zmena priamo úmerná, ak zanedbáme zvýšenie ich koncentrácie na povrchu z dôsledku odparovania a absorpcie tekutiny na koži. [7]

Tab. 2.2 Výber niektorých látok obsiahnutý v ľudskom pote a ich typické rozsahy koncentrácie [7].

Biomarker	Koncentračná závislosť na SW (sweat rate)	Rozsah koncentrácie v pote na povrchu (mM)
Sodík (Na ⁺)	závislá	10-100
Chlór (Cl ⁻)	závislá	10-100
Draslík (K ⁺)	nezávislá	4-24
Amoniak (NH ₄ ⁺)	nezávislá	0,5-8
Etanol	nezávislá	2,5-22,5
Močovina	nepotvrdená	2-6
Laktát	závislá, produkovaný žľazou	5-60

Z tab. 2.2 teda vyplýva, že ióny, na ktoré sa táto práca vzťahuje - Na⁺, Cl⁻ a K⁺, sú v pote z hľadiska koncentrácie v hojnom zastúpení. Z nich koncentrácia Na⁺ a Cl⁻ na povrchu kože bude najviac závislá na SW. Množstvo K⁺ bude sa v tomto ohľade mení len nepatrne. Koncentrácie chloridu sú vo väčšine prípadov 20 - 25 mM menšie ako u sodíka kvôli prítomnosti iných aniónov v pote. [7]

Dôvodom tejto aktivity iónov je zložitý mechanizmus ich rozdeľovania z krvi do potnej žľazy, ktorý je ovplyvnený mnoho faktormi (gradient chemického potenciálu, osmotický tlak, stimuly a pod.). Je dobré ešte poznamenať, že SW a koncentrácie Na⁺ a Cl⁻ sú odlišné naprieč telom kvôli lokálnym rozdielom medzi potnými žľazami. [7]

3 NÁVRH RIEŠENIA, VÝROBNÉ A TECHNOLOGICKÉ POSTUPY

Kapitola 3 popisuje navrhovaný koncept riešenia rovnako aj technologické postupy a materiály, ktoré boli použité pri samotnej realizácii návrhu.

3.1 Výber a charakteristika výrobných materiálov

Jedným z prvých krokov pri návrhu je zvážiť, aký druh materiálov bude vhodný na použitie pri návrhu podľa určitých kritérií, ako kompatibilita, dostupnosť a cena. Pretože sa počíta s dlhšou prevádzkou v kontakt s ľudskou pokožkou, má tento krok prioritu na zúženie okna využiteľných materiálov.

3.1.1 Biokompatibilita

Tento pojem je významný predovšetkým v medicínskych aplikáciách pri meraní na živom organizme (meraní in vivo). Napríklad pri umiestnení biosenzoru priamo v krvnom toku je potrebné zamedziť zrážaniu krvi, v tkanive hrozí nebezpečenstvo zápalových reakcií, zjazvenia a zarastaniu spojivovým tkanivom. Ľudská pokožka disponuje určitou ochrannou funkciou pre telo, stále je však potrebné počítať s možnými nežiadаныmi vplyvmi materiálu na kožu, ako alergická reakcia, mechanické poškodenie a v žiadnom prípade nesmie byť vystavená materiálom s toxickými alebo leptacími účinkami na ľudské tkanivo.

3.1.2 Použité materiály

Horčík (Mg) je strieborno-biely kov, ktorý je najľahší spomedzi kovov používaných na štrukturálne účely. Jeho najväčšou výhodou je pomer pevnosť – váha. V zastúpení prvkov v zemskej kôre je na 8. mieste, ale v prírode sa nevyskytuje v neviazanej forme (nachádza sa vo veľkom množstve v mineráloch ako magnezit a dolomit). Pri normálnej teplote nereaguje na suchom vzduchu, vo vlhkom prostredí vytvára s kyslíkom oxidy. Na vzduchu je veľmi vznetlivý a horí jasným svetlom. [8]

Je tiež šetrný k životnému prostrediu, biokompatibilný a ľahko recyklovateľný. Využíva sa vo výrobe ľahkých zliatin pre automobilový a letecký priemysel a v iných zlúčeninách v medicíne na výrobu liekov. V chemickom priemysle je rozšírené použitie jeho organických zlúčenín zvaných Grignardove činidle (jedným z nich je aj fenylmagnesiumchlorid, PhMgCl , ktorý bol použitý na prípravu lázne na elektrochemickú depozíciu horčíka opísanej v kapitole 4.2.2). Tvorí jednu z najdôležitejších zložiek v rastlinnom (chlorofyl) aj živočíšnom organizme (enzýmy). V ľudskom tele je uložených zhruba 20 gramov Mg a priemerný denný príjem človeka sa pohybuje okolo 250-350 mg. [8]

Med' (Cu) je prvok kovu červeno-zlatej farby. V prírode sa nachádza aj v čistej forme (avšak najväčšie ložiská medi sú obsiahnuté v mineráloch ako chalkopyrit a bornit) a bol prvým kovom, ktorý ľudia začali opracovávať. Je dobre kujný a mäkký,

preto sa tento kov tradične využíva pri výrobe mincí. Patrí medzi kovy vyznačujúcimi sa skvelou elektrickou a tepelnou vodivosťou, a spolu s hliníkom tvoria najlacnejšiu variantu pri výrobe elektrických komponentov, prevažne elektrického vedenia a motorov. Pôsobením atmosférickej vlhkosti a oxidu uhličitého sa pokryje vrstvičkou zelenkavého zásaditého uhličitanu meďnatého, ktorý ju účinne chráni pred ďalšou koróziou, preto sa dá využiť v stavebníctve (napr. zastrešovanie a inštalatérsvo). [8]

Dôležité zastúpenie má meď aj v ľudskom tele. Dospelý človek potrebuje okolo 1,2 mg Cu denne na prenos energie v bunkách, ale prebytok tohto kovu v tele je toxický. Genetické poruchy, ako Wilsonova, alebo Menkesova choroba narušujú schopnosť organizmu spracovávať meď. [8]

Striebro (Ag) je relatívne mäkký, lesklý kov využívaný na vytváranie šperkov a strieborného riadu. Tiež tvorí reflektčnú vrstvu mnohých zrkadiel a pridáva sa aj do dentálnych zliatin, pájacích zliatin, na elektrické kontakty a do batérií. Strieborné soli majú dodnes využitie vo fotografovaní, keďže sú citlivé na svetlo. Neplní žiadnu známu biologickú úlohu, ale má efektívne antibakteriálne účinky. Vyskytuje sa voľne v prírode a v rudách ako argentit a chlorargyrit (AgCl). Požitie, alebo inhalácia zlúčenín striebra môže viesť k chorobnému stavu zvanom argýria, ktorý spôsobuje zosivenie pokožky a sliznice. [8]

Chlorid strieborný (AgCl) je biela prášková látka, prakticky nerozpustná vo vode, ale je dobre rozpustný v amoniaku a koncentrovaných kyselinách. Je fotosenzitívny a na svetle sa rozkladá a uvoľňuje chlór a kovové striebro. Táto reakcia je charakteristická tmavnutím AgCl vzorky (využitie vo fotografii). Okrem využitia ako referenčná elektróda 2. druhu, požívaná v elektrochemických meraniach má využitie v mnohých aplikáciách, napr. ako biologická elektróda v senzorike. Má aj dezinfekčné/antiseptické účinky a pre ľudský organizmus nie je v malých koncentráciách toxický. Rovnako ako striebro môže spôsobiť argýriu. [9]

Parylen je obchodný názov rôznych derivátov poly-para-xylylene polyméru, lineárneho a vysoko kryštalického materiálu. Základným členom série je Parylen N, ktorý je primárne dielektrický a spomedzi ostatných má najvyššiu elektrickú pevnosť. Parylen C, ako druhá komerčne dostupná varianta, je vytvorená s rovnakého monomeru nahradením jedného aromatického vodíka prvkom chlóru. V praxi kombinuje dobré elektrické a fyzické vlastnosti a je odolný voči vlhkosti a korozívnym plynom. Je preto vhodný na použitie, ako ochranná a homogénna vrstva plošných spojov a elektronických súčiastok na DPS. Ďalším derivátom je Parylen D s dvoma nahradenými vodíkmi chlórmi. Má podobné vlastnosti ako Parylen C a okrem toho sa vyznačuje vyššou prevádzkovou teplotou. Vrstvy týchto polymerov vznikajú depozíciou z plynnej fázy zahriatím granulovaného diméru vo vákuu a ich hrúbka sa pohybuje od desiatok nm do stoviek μm . [10]

3.1.3 Kompatibilita s výrobnými procesmi

S dôrazom na jednoduchosť a nízke náklady by mal návrh, okrem splnenia materiálových kritérií, mať zlučiteľný proces výroby s už dostupnými výrobnými procesmi. V tejto práci bude teda opísaný postup výroby návrhu s použitím metód vytvárania tenkých vrstiev, prípadne hrubých vrstiev.

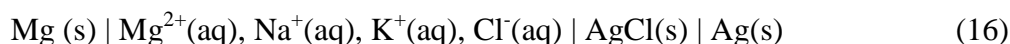
3.2 Popis navrhovaného riešenia generátora

Pri návrhu generátora pracujúcom na koži človeka sú požiadavky na to, aby bol takýto článok z biokompatibilných a flexibilných materiálov. Ako bolo uvedené v kapitole 3.1.1, v žiadnom prípade sa nedajú uvažovať toxické kovy používané v bežných článkoch ako napr. lítium (Li), kadmium (Cd), olovo (Pb) a pod. Článok musí mať aj istú mieru ohybnosti, keďže povrch kože nie je rovnomerný a aby nasávanie potu bolo efektívne, zariadenie musí priľnúť celým povrchom jednej strany na pokožku. Kompaktnosť a nízka váha sú tiež ciele, na ktoré je potrebné sa zamerať.

Inšpirácia sa objavila v článku autorov Balasubramanian a spol. [11]. Tí skúmali efekt de-ionizovanej vody a 3,3% NaCl roztoku na aktivačný čas Mg/AgCl batérie. Rovnako študovali aj pôsobenie koncentráciu elektrolytu, teploty a prúdovej hustoty na výkon článku. Hodnoty jeho napätia sa pohybovali v rozsahu 1,4-1,6 V. Bola preto zvolená kombinácia horčíka Mg ako anódy a argentochloridu AgCl ako katódy. Magnézium je vysoko reaktívne, najmä vo vodných roztokoch, ale na druhej strane má vysoký štandardný elektródový potenciál. AgCl vykazuje vysokú stabilitu a je nerozpustný vo vode, vďaka čomu sa zvykne používať ako Ag/AgCl referenčná elektróda.

Fakt, že v zložení potu prevažuje voda (podľa tab. 2.1 až 99%) predstavuje problém, pretože články elektrolytov obsahujúcich vodu sú limitované napätím menším ako 2 V, pretože pri týchto napätiach sa molekula vody rozpadá na vodík a kyslík [12].

Zostavenie takéhoto článku znázorňuje nasledujúci zápis



ak zanedbáme malé koncentrácie iných látok (laktáty, amoniak, a pod.) vyskytujúcich sa vo vylúčenom pote.

Rovnice elektrochemickej reakcie a odpovedajúce štandardné elektródové potenciály v takomto článku vyčítané z tabuľky v prílohe A.1 (na horčíkovej anóde prebieha oxidácia, preto bude výsledná reakcia v opačnom smere a štandardný potenciál zmení znamienko)



Rovnako, ako pri polo-článku (13), na horčíkovej anóde prebieha oxidácia, takže štandardný potenciál zmení znamienko. Celková reakcia, ktorá prebehne bude teda



a celkový teoretický potenciál článku je v tomto prípade

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^\circ = 2,6 \text{ V}. \quad (20)$$

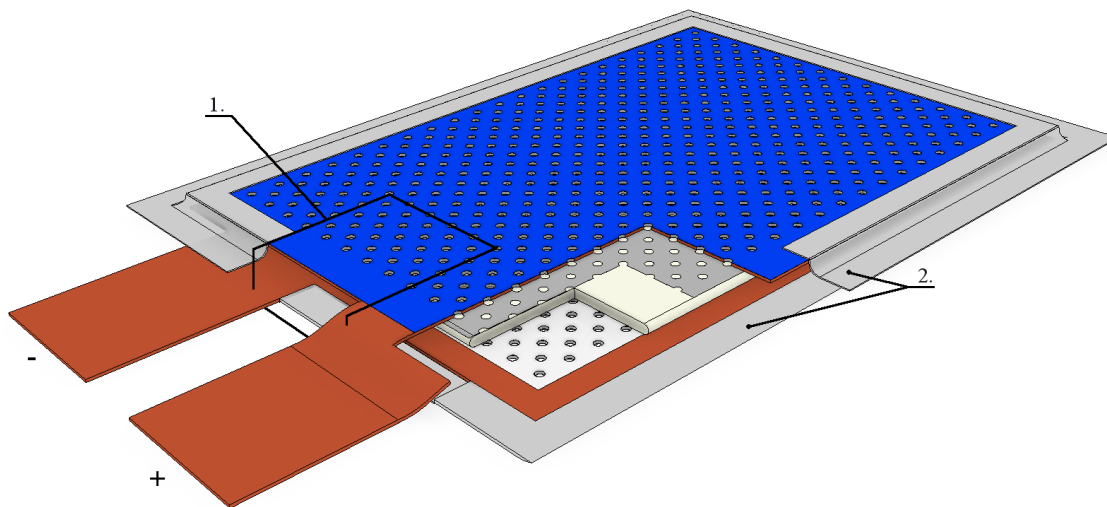
Dosadením potenciálu článku do rovnice zmeny Gibbsovej energie (3) v tomto článku získame zápornú hodnotu

$$\Delta G_{\text{cell}}^{\circ} = - 2.F.2,6 = - 501,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (21)$$

čo znamená spontánny priebeh reakcie článku za štandardných podmienok. Samozrejme, bude skutočný potenciál článku omnoho menší, počítajúc s problémom vody v elektrolyte popísaným vyššie a ďalšími faktormi, medzi nimi aj koncentrácia iónov v roztoku, teplota a pod.

Generátor sa bude skladať z dvoch elektródových vrstiev nanesených na medený substrát obdĺžnikového tvaru (obr. 3.1), pričom anóda bude umiestnená na spodnej strane v (nie priamom) kontakte s pokožkou a katóda oproti nej na vrchnej strane. Medzi ne bude vložený vhodný absorbent nasávajúci vylúčený pot z pokožky. Všetky vrstvy budú spojené laminovaním laminovacej fólie.

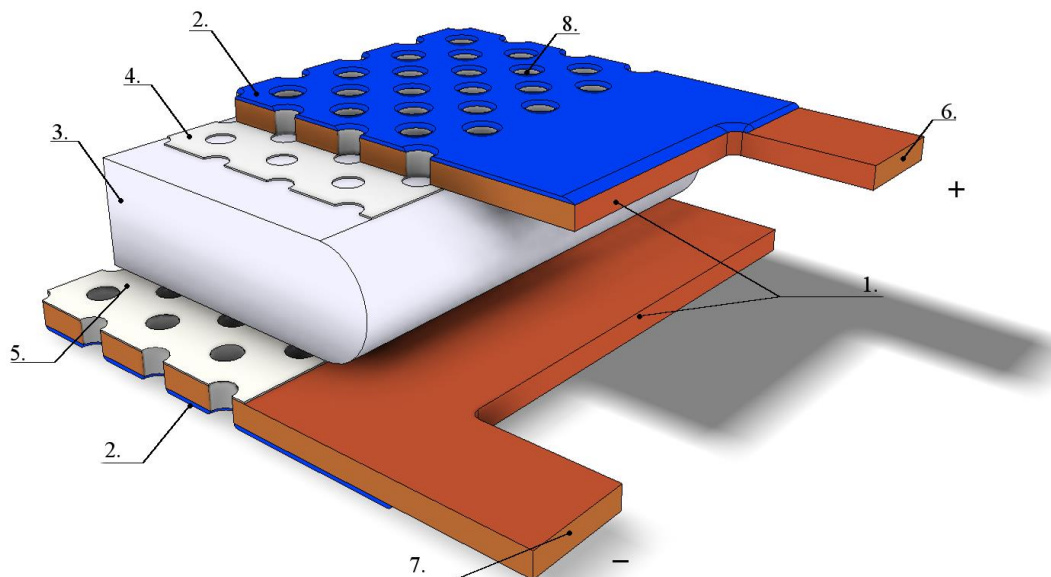
Funkcia tohto konceptu bude závisieť na prietoku elektrolytu (potu) medzi elektródami, kvôli tomu bolo navrhnuté vytvorenie dier - pórov prechádzajúcich oboma elektródami (vonkajšou vrstvou Parylenu, medeným substrátom a nakoniec aj skrz elektródovú vrstvu). Absorbent bude mať distribučnú úlohu, pričom musí homogénne rozmiestniť elektrolyt v celom jeho objeme, aby bol koncentračný gradient medzi elektródami čo najnižší.



Obr. 3.1 Rozmer flexibilného Cu substrátu 50x35 [mm], rozmer 1 vývodu 15x10 [mm]:
(1.) Vyznačený priečny prierez zariadením, zobrazeným na obr. 3.2, (2.) laminát, ktorým sa všetky vrstvy generátora spoja v jeden celok.

Póry sú riešené obojstranne na zariadení, aby jednou stranou mohol „pritekať“ vylúčený pot z povrchu kože a na druhej strane bude prebiehať vyparovanie (zariadenie tak bude „dýchať“). Celý tento proces distribúcie potu musí prebiehať adekvátnou rýchlosťou, aby boli čo najmenšie zmeny v koncentrácii elektrolytu vo forme potu. Avšak reálne vodná zložka potu sa bude odparovať a soli rozpustené v pote ostanú uviaznuté v medzi elektródami a budú zvyšovať koncentráciu. Závislosť celkového napätia takto zostaveného článku bude podrobne preskúmaná v kapitole 4. Predpokladá

sa však, že pot absorbujúca vrstva medzi elektródami sa za určitý čas nasýti a nebude už absorbovať účinné látky. V tom prípade sa buď celý článok vyhodí, alebo sa absorpčná vrstva vymení za novú, takže musí byť vyriešený ľahký spôsob výmeny tejto vrstvy.



Obr. 3.2 Priečný prierez modelu z obr. 3.1

Popis k obr 3.2: **(1.)** Flexibilný medený substrát hrúbky 25 - 100 μm , **(2.)** vrstvy Parylenu nanosená z jednej strany na medené substráty, **(3.)** pohlcovadlo, ktoré nasáva pot z kože cez póry vyleptané v krajných vrstvách, **(4.)** Anóda Mg a **(5.)** katóda Ag/AgCl deponované na Cu substráte, **(6.), (7.)** vývody pre anódu a katódu, **(8)** Vyleptané póry v elektródach, ovrstvené materiálom príslušnej elektródy pri depozícii.

3.3 Výrobné procesy

Nasledujúcimi výrobnými procesmi by bolo možné dosiahnuť na zariadení vytvorenie potrebných tenkých vrstiev hrúbky pohybujúcej sa v rozmedzí desiatok nanometrov až jednotiek mikrometrov. Snaha je využiť metódy a prístroje dostupné v rámci školského zariadenia.

3.3.1 Proces naparovanja Parylenu

Vyváranie Parylenu sa dá opísať ako polymerizácia depozíciou z plynnej fázy. Celý proces prebieha vo vákuu:

1. Začína sublimáciou kryštalického dimeru di-*p*-xylylénu vysokej čistoty pri 150°C.
2. Pary podliehajú pyrolýze pri asi 650°C a vytvárajú olefinický monomer plynu.
3. Komora, v ktorej je vzorka pripravená na ovrstvenie, má izbovú teplotu. Pary kondenzujú na všetkých povrchoch rovnako a prejdú aj štrbinami veľkosti 1 μm. Potom spontánne spolymerizuje a vytvorí konformný povlak s hrúbkou pohybujúcou sa od niekoľko nm až 50 μm, sú však možné aj väčšie hrúbky. [13]

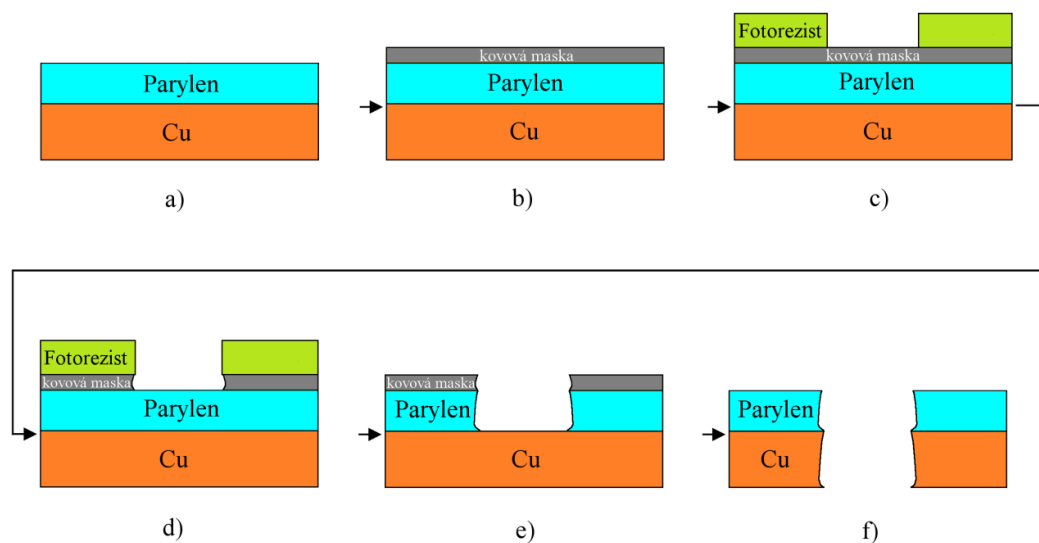
Parylen je deponovaný pri izbovej teplote teda odpadá riziko poškodenia vysokými teplotami. Proces prebieha v špecializovaných vákuových depozičných zariadeniach, ktorý ovláda rýchlosť nanášania a hrúbku. Keďže posledný krok procesu zahrňuje kondenzovanie plynu, vytvorený povlak pokryje homogénne želaný povrch, ak nie je krytý maskou. Pokryje aj klasickými naparovacími metódami nedostupné povrchy vnútri deponovaných štruktúr. [13]

3.3.2 Postup leptania pórov cez elektródy

Funkcia pórov v návrhu bola vysvetlená v kapitole 3.1. V tejto podkapitole bude opísaný proces ich vytvorenia zahrňujúci nanosenú vrstvu Parylenu, litografiu a následné leptanie vrstiev.

Leptanie vrstvy Parylenu kyslíkatou plazmou

Parylen je výhodnou voľbou pri vytváraní tenkých ochranných vrstiev takmer na ľubovoľnom povrchu. Medzi jeho hlavné výhody patrí chemická inertnosť, avšak to je pri vzorovaní a spracovaní naparených vrstiev veľkou nevýhodou. Nedajú sa použiť konvenčné „lift-off“ techniky ani proces leptania mokrou cestou. Objavila sa možnosť laserovej ablácie, avšak táto metóda nie je vhodná na vytváranie väčších vzorov. Do úvahy pripadá aj metóda leptania Parylenu kyslíkatou plazmou, avšak tá po leptaní zanecháva nerovné kontúry. [14]



Obr. 3.3 Kroky pri vyleptávaní pórov cez substrát pre elektródy s viditeľným podleptaním vrstiev.

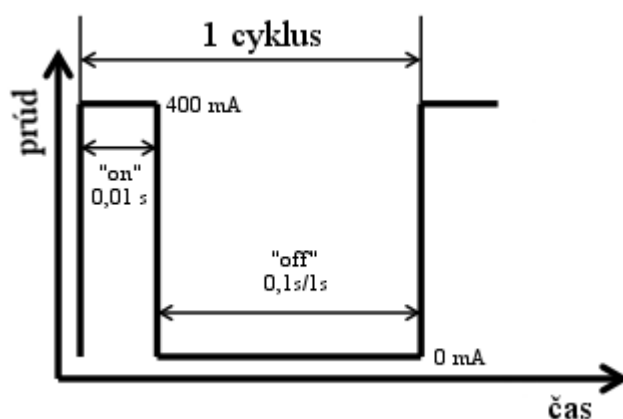
Leptanie rôznych vzorov na Parylenovej vrstve je možné dosiahnuť použitím masky z fotorezistu. Selektivita medzi týmto polymerom a fotorezistom je ale veľmi malá, preto je lepšie používať tento typ masky pri menších hrúbkach leptaného Parylenu, aby sa zabránilo odleptaniu masky pred dokončením procesu. Ďalšou alternatívou je použitie kovovej masky. U kovoch je rýchlosť leptania plazmou zanedbateľne malá, takže sa dajú použiť aj pri väčších hrúbkach vrstvy Parylenu. [14]

Na obr. 3.3 sú načrtnuté kroky pri leptaní Parylenu a medeného substrátu. Na medený substrát s naparenou vrstvou Parylenu (obr. 3.3a) je naparená, alebo naprášená vrstva kovu (obr. 3.3b). Fotorezist, so vzorom vytvoreným bežnou fotolitografickou metódou, sa naniesie na kov (obr. 3.3c) a poslúži ako maska pri leptaní kovovej masky pod ním (obr. 3.3d). Nasleduje leptanie vrstvy Parylenu plazmou, pri čom sa odstráni aj fotorezist (obr. 3.3e). V poslednom kroku sa mokrým leptaním odleptá kovová maska a Cu substrát, pri ktorom vrstva Parylenu poslúži ako maska (obr. 3.3f). V ďalšej fáze sa elektrochemicky nadeponujú vrstvy elektród (v prípade AgCl aj variant naniesenia sieťotlačou).

3.3.3 Elektrodepozícia horčíka na medený substrát

Na takto Parylenom ošetrovaný medený substrát sa ďalej z druhej strany musia naniesť vrstvy elektród. Z kapitoly 3.2 vyplýva, že jednou z nich má byť horčíková elektróda.

Elektrochemickou depozíciou je možné riadiť veľkosť deponovaných kovov ovládaním prúdu, alebo napätia depozície. Ponúkajú sa dve možnosti elektrodepozície, a to jednosmerným prúdom (DC) a pulzným prúdom. DC elektrodepozícia je svojím priebehom príbuzná aplikáciám Mg batérií, je však obmedzená v ovládaní tvaru a mikroštruktúry deponovaných vrstiev. Vplyvom nízkeho prúdu sa vytvoria veľké zrnité útvary, zatiaľ čo vysoký prúd môže elektrolyt „vyhladovať“ a spôsobiť veľkú drsnosť výslednej povrchovej vrstvy. [15]



Obr. 3.4 Jeden prúdový cyklus s „on-time“ a „off-time“ periódou [15].

Pulzná depozícia je oproti tomu omnoho všestrannejšia technika. Na obr. 3.4 je príklad prúdových pulzov, kedy systémom prechádza prúd („on-time“ perióda) a kedy neprechádza („off-time“ perióda). Dlhšia „off-time“ perióda medzi prúdovými pulzmi zabezpečí vyrovnanie koncentračného gradientu iónov v elektrolyte, čo zhomogenizuje vybíjací prúd počas nasledujúcej „on-time“ periódy. Kontrolou týchto parametrov - „off-time“ „on-time“ periódy, prúdovej amplitúdy - je možné touto metódou meniť vlastnosti deponovanej vrstvy s vysokou presnosťou. [15]

Oboma metódami je možné vytvoriť tenkú vrstvu deponovaného kovu, rozdielna je ale homogenita tejto vrstvy. DC metódou vznikajú vo vrstve zrníčka kovu približne

0,5 μm veľké, zatiaľ čo pulznou metódou sa dá dosiahnuť ich veľkosť menšia ako 200 nm. [15]

V prípade elektródového systému, ktorý je súčasťou generátora energie, resp. prúdu, je však prijateľnejšia menšia homogenita vrstvy za účelom zvýšenia plochy elektródy týmto spôsobom. Tým sa teoreticky dá dosiahnuť vyššia prúdová hustota medzi elektródami.

3.3.4 Elektrodepozícia striebra a vytvorenie vrstvy chloridu strieborného

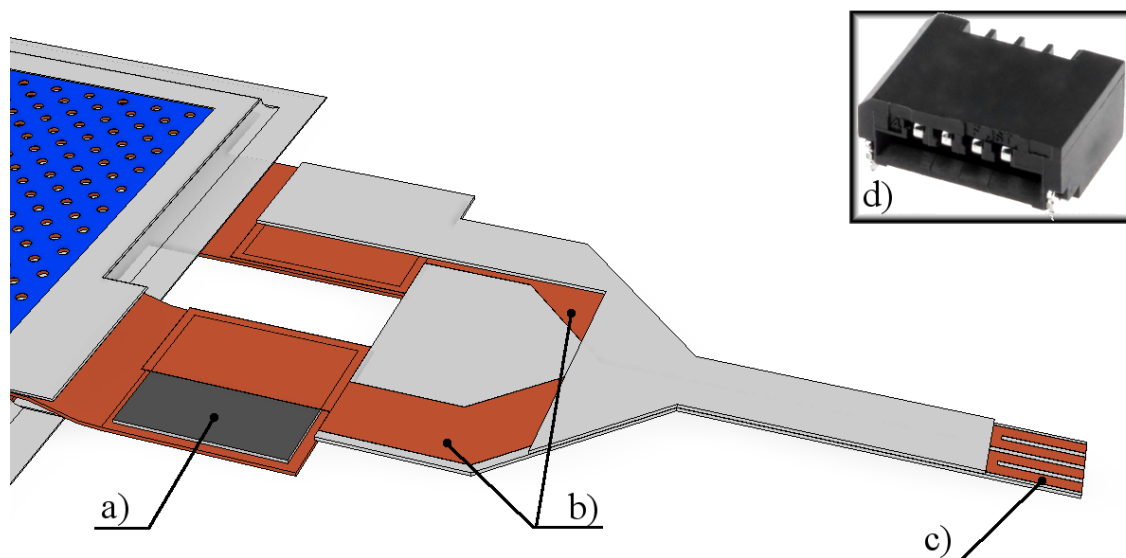
Po vytvorení horčíkovej elektródy je na rade vytvorenie vrstvy Ag/AgCl na Parylenom ošetrový medený substrát s už vyleptanými pórmí. Opäť ide o galvanostatickú metódu elektrodepozície z chemického roztoku (elektrolyt). V prvom kroku sa z roztoku s iónmi Ag^+ nadeponuje potrebná vrstva striebra, ktorá pokryje celú odhalenú medenú plochu. Druhým krokom je samotná reoxidácia tejto vrstvy za vzniku chloridu strieborného. Na konci tohto procesu sa spotrebuje časť nadeponovaného striebra, avšak je dôležité aby úplne nezmizla. Hrozí totiž, že samotná kryštalická vrstva AgCl by neprilnula dostatočne k povrchu medi a odlúpla by sa. Predpokladá sa, že výsledný povrch bude matný a hnedej, mierne začervenej farby.

Ďalšou možnosťou je natlačenie vrstvy použitím polymernej AgCl pasty sieťotlačou priamo na medený povrch. Tým ale zmizne rozhranie Ag|AgCl, čo by nemuselo znamenať veľkú zmenu. Táto metóda síce spadá do technológie hrubých vrstiev, ale výsledný povrch by bol možno čistejší a elektróda tým pádom stabilnejšia. Hrúbka takto nanesej vrstvy sa predpokladá v rozmedzí 10-20 μm (po vysušení). Obe tieto metódy budú vyskúšané a opísané v kapitole 4.

3.4 Riešenie kontaktovania elektród na štandardný konektor

Keďže bude generátor pracovať na pokožke človeka na vhodnom mieste (končatina, na hlave, alebo na trupe) a predpokladá sa, že bude napájať obvody s nadväzujúcimi senzorickými časťami. Preto je potrebné preskúmať vhodné možnosti, ako by bol generátor prepojený s ostatnými funkčnými časťami senzora. Takisto musí spĺňať rozmerové požiadavky tenkých vrstiev, nanajvýš hrubých vrstiev.

Prvou možnosťou je využiť páskový medený vodič FFC (Flexible Flat Cable), alebo flexibilný medený substrát laminovaný z jednej strany, pričom by sa potrebný motív vodivých ciest vyleptal na medi. Na obr. 3.5 je namodelovaný takýto koncept, ktorý by bol zakončený vývodmi s rozmermi zodpovedajúcimi komerčne dostupnému konektoru. Príklad takéhoto konektoru je FFC konektor s možnosťou SMT montáže, ako je na obr. 3.5d. Vhodnejší by bol konektor s počtom pinov 2, avšak z tejto rady nie je bežne dostupný. Páskový vodič by bol prilepený vodivým lepidlom na ploché vývody z generátora a zalaminovalo by sa to všetko spolu, aby bol spoj mechanicky zaistený. V skutočnosti by mal tento páskový vodič prispôsobené rozmery, napr. väčšiu dĺžku.



Obr. 3.5 Koncept napájania na štandardný konektor. **a)** Vrstva vodivého lepidla, **b)** dvojpólové vodivé cesty páskového vodiča, **c)** kontakty s rozstupom vodivých ciest prispôsobeným **d)** bežne dostupnému FFC konektoru, ako napr. model JST 04FMN-SMT-A-TF [16]

Vybraný konektor FFC má rozstup pásu 1 mm, rovnaký bol použitý aj pri modelovaní konektora. Maximálne hodnoty napätia a prúdu u tohto konektora sú 50 V a 0.5A. Hrúbka tohto konektora je 3 mm. [16]

Druhá možnosť je jednoducho využiť namiesto páskového vodiča tenké vodiče s kruhovým prierezom a primárnou izoláciou. Dĺžka by sa zvolila podľa ľubovôle a obe konce by boli nakontaktované cínovou spájkou na vývody substrátu a na prípadné plošky napäťového vstupu elektronického obvodu senzora, alebo iného elektrického obvodu.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V tejto kapitole je opísaný celý postup prípravy navrhnutého generátora, ktorý by mal byť schopný dodať potrebné napätie a výkon nízkonapäťovému obvodu pracujúcemu so soľami v ľudskom pote. Pred zostavením boli zmerané závislosti napätia na koncentrácii týchto solí a takisto aj prúdová zaťažiteľnosť zhotoveného zdroja.

4.1 Meranie potenciálu medzi AgCl a Mg elektródami v rôznych koncentráciách roztoku

V tejto časti bolo úlohou zmerať charakter napäťového článku tvoreného horčíkovou (Mg) anódou a argentochloridovou (Ag/AgCl) referenčnou elektródou zapojenou ako katóda. Vyhodnotená bola zmena napätia tohto článku a zmena vodivosti jeho elektrolytu na meniacej sa koncentrácii iónov sodíka (Na) a draslíka (K).

4.1.1 Príprava a postup merania

Na odmeranie potrebných údajov bol k dispozícii prístroj μ AUTOLAB Typ III a namerané hodnoty vyhodnocoval PC software NOVA (v1.11). Vývody prístroja na pripojenie elektród viedli do uzatvárateľnej Faradayovej kliečky, do ktorej bol vložený aparát zostavený z nádoby s elektrolytom solí a elektród v kombinácii kovov Mg (anóda) a Ag/AgCl (katóda). To celé upevnené v stojane a elektródami napojenými do prístroja μ AUTOLAB (obr. 4.1).

Klasická referenčná elektróda Ag/AgCl (6.0726.100) skladovaná v 3 M roztoku KCl je použitá v zapojení ako **katóda**. Podmienkou pri používaní tejto elektródy je veľmi malý prúd prechádzajúci systémom.

Anódu v zapojení tvorili pliesky horčíka 99,9% čistoty. Kvôli vznetlivej povahe v prítomnosti kyslíka takto čistého kovu magnézia bolo potrebné dodržať isté bezpečnostné opatrenia. Fólie veľkosti 10x10 cm a hrúbky 250 μ m museli byť rozdelené keramickým nožom v inertnej atmosfére modulárneho rukavicového boxu JACOMEX. Takto boli k pokusu nastrojené štyri pásiky horčíka, každý veľkosti 2,5x5 cm a manipulácia s nimi bola výhradne teflónovou pinzetou.

Boli zvolené tri varianty zloženia **elektrolytu**:

- Prvý elektrolyt tvoril 100 ml vodný roztok s koncentráciou sodíkových kationov 100 mM. Táto koncentrácia bola dosiahnutá namiešaním 0,5844 g NaCl.
- Druhý elektrolyt s 100 mM koncentráciou kationov K^+ bol pripravený namiešaním 0,7456 g KCl do 100 ml odmernej banky s vodou.
- Zloženie tretieho elektrolytu bola kombinácia 100 mM sodíkových kationov Na^+ a 25 mM draslíkových kationov K^+ . Takýto podiel koncentrácií mal simulovať približné zloženie potu v maxime rozsahu koncentrácií týchto konkrétnych iónov podľa tab. 2.2.



Obr. 4.1 Rozloženie aparátu s (1)Ag/AgCl referenčnou elektródou zapojenou ako katóda (2)horčíkový pliešok v zapojení anódy, obe ponorené v nádobe s elektrolytom, ktorý bol premiešavaný (3)magnetickým miešadlom.

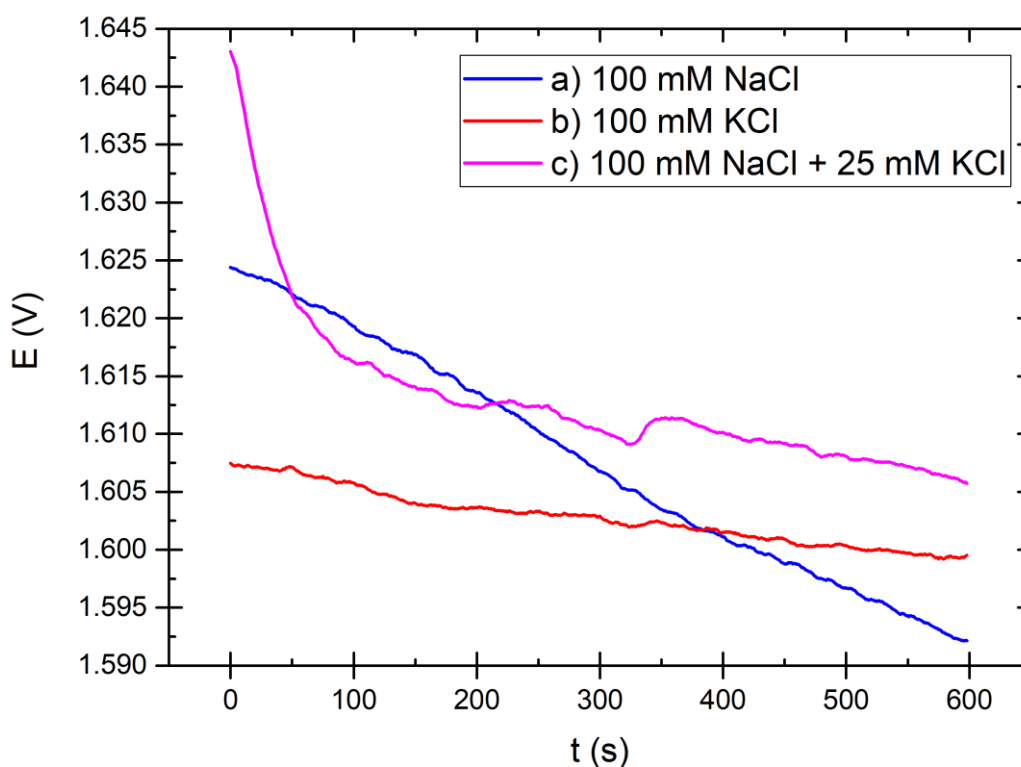
Znižovanie koncentrácií katiónov v takto pripravených elektrolytoch až k spodnej hranici rozsahu podielu Na^+ a K^+ v pote sa dosiahlo primeraným riedením roztokov demineralizovanou vodou Milipore, v ktorej boli v prvom rade pripravené spomínané elektrolyty. Počas behu všetkých meraní sa udržiaval koncentračný gradient blízko nuly neustálym miešaním elektrolytov magnetickým miešadlom.

Na konci merania jednotlivých elektrolytov bol horčíkový pliešok vymenený za nový, kadička a Ag/AgCl elektróda boli precízne opláchnuté Milipore vodou a osušené, aby sa zabránilo kontaminácii častíc z predošlého roztoku elektrolytu.

Popri meraní závislostí potenciálov v roztokoch s meniacou sa koncentráciou sa po každom riedení (znižovaní koncentrácie iónov roztoku elektrolytu) merala aj vodivosť daného roztoku pH metrom CyberScan PC6500 v zapojení ako konduktometer a s pripojenou platinovo-sklenenou elektródou s rozsahom 0 - 500 mS/cm.

4.1.2 Vyhodnotenie výsledkov

Namerané hodnoty rozdielu potenciálov článku boli vykreslené v programe NOVA. Po dobu 10 minút prebehlo meranie závislosti elektródového potenciálu E na uplynutom čase t pri 100 mM koncentrácii sodíkových a draslíkových kationov v roztokoch NaCl a KCl, a v jednom roztoku so zmiešanými koncentráciami 100 mM Na^+ a 25 mM K^+ . Pred meraním sa nastavil čas 10 sekúnd na ustálenie elektródových dejov. Tieto priebehy sú zobrazené na obr. 4.2.



Obr. 4.2 Priebeh generovaného potenciálu elektródami Mg a Ag/AgCl v elektrolyte **a)** (modrá) so 100 mM koncentráciou Na^+ (roztok NaCl), **b)** (červená) so 100 mM koncentráciou K^+ (roztok KCl) **c)** (fialová) so 100 mM koncentráciou Na^+ a koncentráciou 25 mM K^+ (vodný roztok NaCl, KCl).

Všetky merania v tejto sekcii boli vykonané pri stálom miešaní elektrolytu magnetickou miešačkou.

Roztok 100ml s koncentráciou iónov Na^+ 100 mM

Krivka potenciálu (obr. 4.2a) medzi elektródami v elektrolyte s kationmi sodíka mala prudko klesavý priebeh. Po prejdení dlhšieho časového úseku, aký pokrýva graf sa napätie ustálilo na hodnote $E_{\text{Na}^+} = 1,536$ V po dlhšiu dobu.

Ak nezanedbáme fakt, že rozpustením chloridu draselného (NaCl) sa vo všetkých roztokoch pohybujú aj anióny chloridu Cl^- v rovnakom počte ako sodíkové kationy, bude mať aj Cl^- vplyv na elektrochemické deje. To však nie je protichodné so skutočnosťou, že sa tieto anióny nachádzajú aj v ľudskom pote v pomerne rovnakom počte, takže je zachovaný zámer simulovania zloženia potu.

Roztok 100ml s koncentráciou iónov K^+ 100 mM

Roztok s rovnakou konc. draslíkových kationov, ako mal roztok NaCl v predošlom meraní, mal menej klesajúcu krivku (Obr. 4.2b) a skôr dosiahol ustáleného napätia ako v prípade kationov Na^+ .

Toto napätie pre konc. 100 mM K^+ bolo na hodnote $E_{\text{K}^+} = 1,599 \text{ V}$ po zaokrúhlení. V ľudskom pote sú koncentrácie týchto kationov nižšie, ale v tomto meraní šlo o porovnanie priebehov elektródových potenciálov pre tieto dva soli vyskytujúce sa v pote v najväčšom množstve. Vyvodenie záveru po porovnaní solí NaCl a KCl je také, že pri rovnakých koncentráciách vznikol v roztoku NaCl podstatne menší ustálený potenciál (o niekoľko desiatok mV) ako v roztoku KCl. Rovnako je to aj v prípade vodivosti elektrolytov (Obr. 4.5))

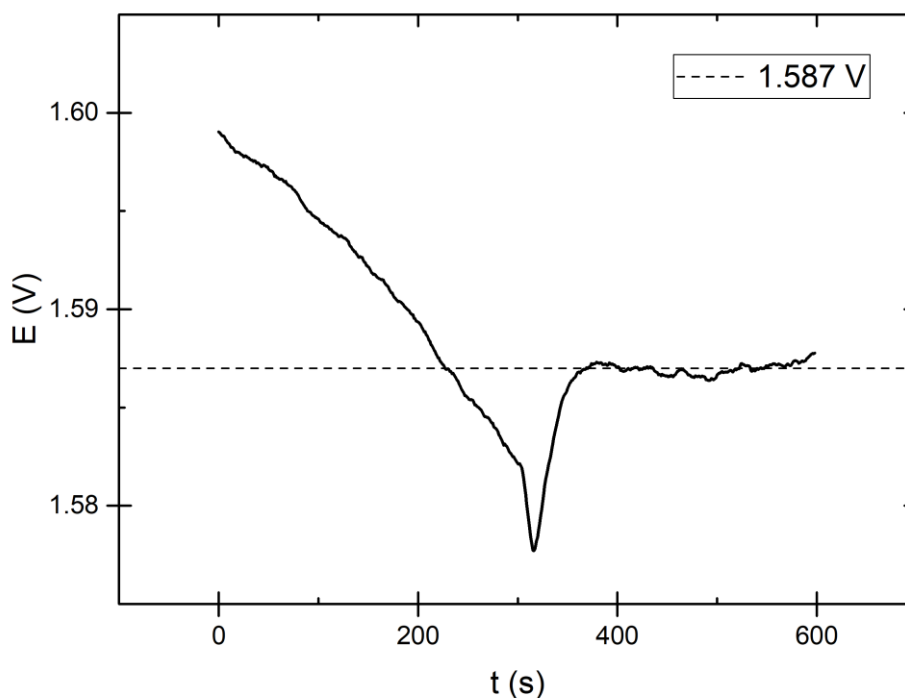
Roztok 100ml s koncentráciou iónov Na^+ 100 mM a iónov K 25 mM

Zmiešaním oboch kationov (sodíka a draslíka) v pomere 4:1 sa dosiahlo vyššieho potenciálu medzi Mg a Ag/AgCl elektródami, ktorý sa ustálil približne na hodnote napätia $E_{\text{Na}^+/\text{K}^+} = 1,61 \text{ V}$. Dôležitým detailom ohľadom zloženia elektrolytu v tomto prípade je, že bola snaha nasimulovať reálnu fluktuáciu koncentrácií iónov v pote riedením elektrolytu, avšak kapitola 2.3 vysvetľuje, že zmena koncentrácie K^+ kationu je vzhľadom na sodíkový kation nepatrná. V tomto prípade ale pomer koncentrácií $[\text{Na}^+]:[\text{K}^+]$ ostáva rovnaký a teda množstvo K^+ klesá rovnakým dielom, ako Na^+ .

Rovnako treba pri vyhodnocovaní grafu z obr. 4.2c zvážiť skutočnosť, že celková koncentrácia aktívnych kationov je väčšia (125 mM) v rovnakom objeme elektrolytu oproti predošlým meraniam.

Potenciál v roztoku s vypnutým miešaním

V tejto časti merania zmeny napätia na čase sa ešte „okrajovo“ predviedol v rovnakom časovom intervale prípad, kedy sa v elektrolyte s kationmi Na^+ a K^+ zastavilo stále miešanie magnetickým miešadlom.



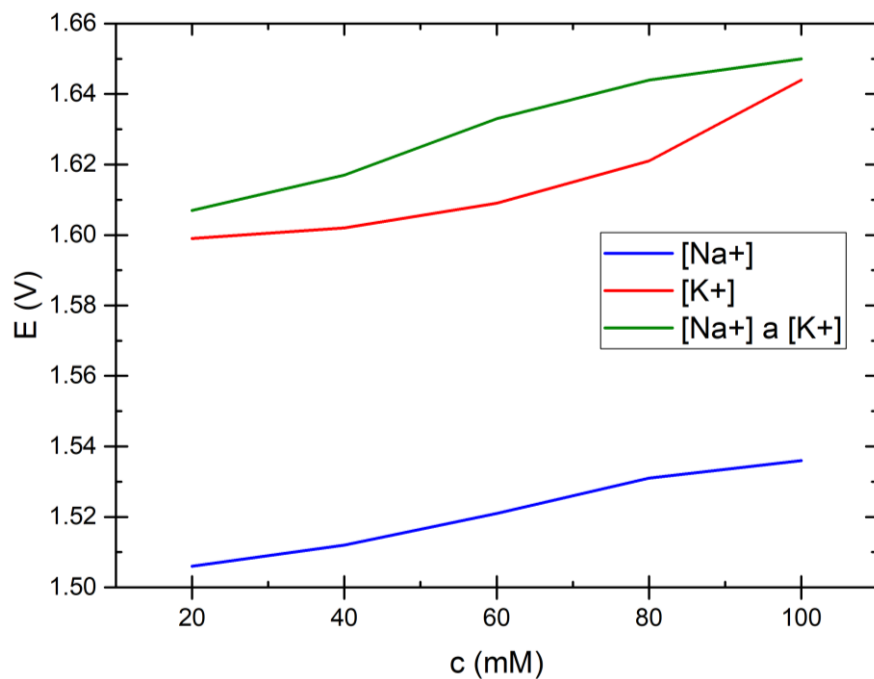
Obr. 4.3 Prípad vypnutia miešania elektrolytu tvoreného rozpustenými soľami NaCl a KCl a následného spustenia po ubehnutí 300 s.

Meranie elektródového potenciálu v tomto prípade malo demonštrovať vplyv koncentračného gradientu na celkové napätie článku. Miešanie bolo zastavené tesne pred spustením merania, aby sa zachytila rýchlo klesajúca napäťová krivka a po uplynutí 5 minút bolo miešanie znova spustené (obr. 4.3). Tento úkon v grafe predstavuje náhly vzostup napätia a následné ustálenie na približnej hodnote $E_{\text{stir_off}} = 1,587 \text{ V}$.

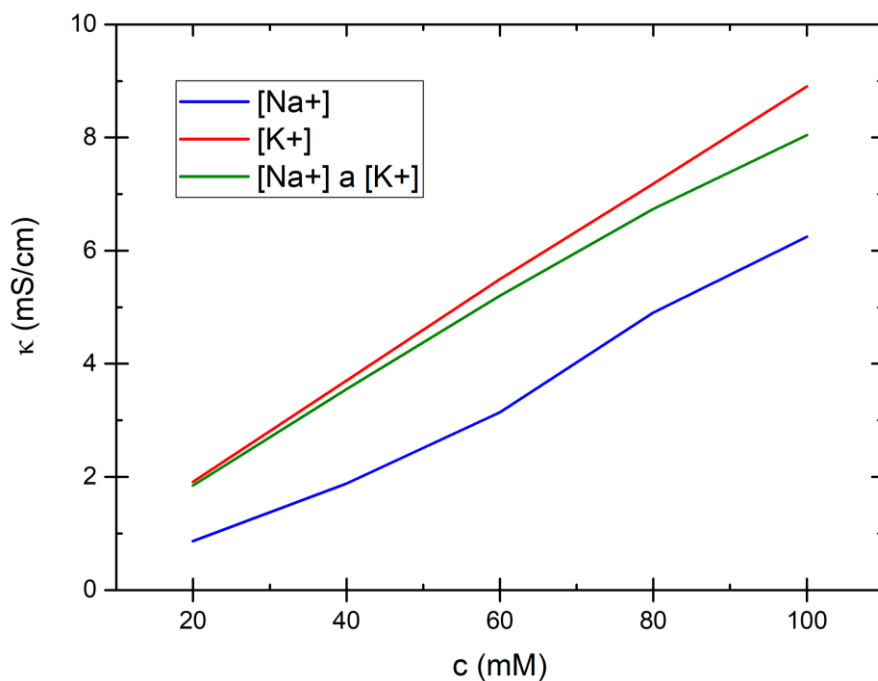
Týmto výsledkom bol podporený zámer vytvoriť v generátore podmienky na stále prúdenie (premiešavanie) potu medzi elektródami, aby sa zabránilo práve takýmto napäťovým fluktuáciám.

Meranie rozdielu potenciálov a vodivosti pri zmenách koncentrácie katiónov

Ďalším bodom merania bolo pozorovať zmenu potenciálu a mernej vodivosti na koncentrácii katiónov v elektrolytoch. Tieto závislosti sú na obr. 4.(4 - 5). Katióny Na^+ a K^+ sú v treťom elektrolyte v pomere 4:1.



Obr. 4.4 Závislosť potenciálu E na zmene koncentrácie príslušných katiónov.



Obr. 4.5 Závislosť mernej vodivosti κ elektrolytu na zmene koncentrácie príslušných katiónov.

4.2 Realizácia návrhu

Samotná výroba generátora sa riadila postupmi opísanými v kapitole 3. Vyskúšané boli viaceré metódy riešenia, ale nakoniec sa z nich zvolili tie viac vyhovujúce. Konkrétne prípady sú opísané v tejto kapitole.

4.2.1 Príprava a postup pri vyleptávaní pórov

Na začiatku bolo potrebné vybrať vhodný medený substrát. Zvolila sa Cu fólia s hrúbkou 0.025 mm (Alfa Caesar, čistota 99,8%), ktorá bola následne narezaná na obdĺžniky o niečo väčšej veľkosti ako je opísané v návrhu (rozmery: 5x3,5cm; obr. 3.1) s plochým vývodom na kratšej strane dĺžky 1,5 cm. Fólia bola dostatočne flexibilná, ale pri hrubej manipulácii sa veľmi krčila a vrásnila. Tieto nerovnosti sa museli zarovnať, pretože v ďalších krokoch bolo nutné, aby povrch substrátu bol čo najviac homogénny. Zvolil sa teda takýto prístup, že sa fólia prichytila kaptonovou páskou na 4 palcový Si wafer (obr. 4.6a), tak aby sa pri nanášaní Parylenu v ďalšom kroku nedostali pary plynného monoméru na spodnú stranu fólie.

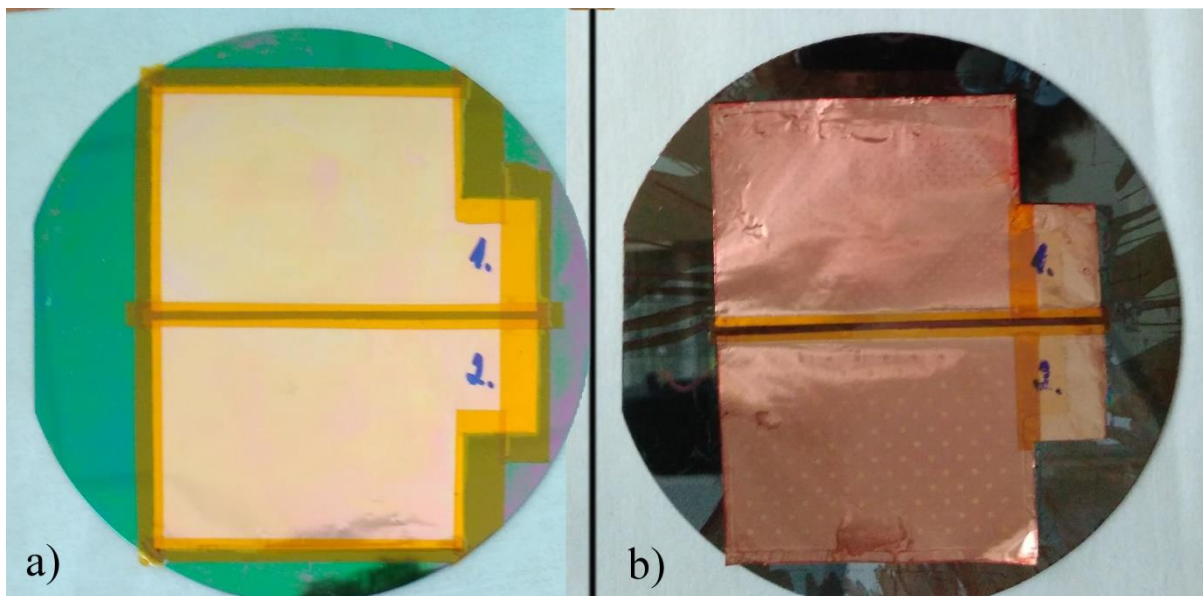
Depozícia Parylenu

Vytváranie ochrannej vrstvy polyméru para-xylylénu (Parylen) sa uskutočnilo v zariadení na depozíciu z plynnej fáze LABCOTER 2 (Model PDS 2010, Specialty Coating Systems). Vzorky boli pred procesom nanášania očistené od nečistôt a mastnoty v isopropylalkohole a utierkou namočenou v acetóne. Samotný proces naparovania začína odparením diméru vo vákuu v odparovacej komore a zahriatím sa vytvorí plyn diméru. Tento plyn následne prejde pyrolýzou, čo zredukuje dimér na jeho monomerickú formu a ten je nanášaný na všetky povrchy v depozičnej komore, ktoré majú teplotu okolia. Proces polymerizácie prebieha pri izbových teplotách (tlak okolo 50 mTorr) a nezahŕňa využitie roztokov, alebo katalyzátorov [17]. Vzorky teda nie sú vystavené extrémnym teplotám ani prípadnému mechanickému poškodeniu.

Nastavenie depozície [17]:

- do depozičnej komory sa vloží vzorka (vzorky) a komora sa vzduchotesne uzavrie
- Parylen vo forme diméru sa vloží do odparníka (vaporizer), ktorý sa taktiež vzduchotesne uzatvára a jeho teplota sa nastaví podľa použitého typu diméru (pre Parylen N je to 160°, Parylen C na 175 °C, atď.)
- kontrolér teploty pyrolyzačnej pece (furnace) sa nastaví na 690 °C a zapne chladič, ktorý schladí na -90 °C vymrazovačku oddeľujúcu vákuovú pumpu od depozičných komôr (sonda chladiča schladí monomer plynu aby na nej skondenzoval a nedostal sa ďalej do vakuovej pumpy)
- vákuová pumpa vytvorí v systéme základnú hodnotu tlaku 1-100 mTorr, nastavenie kontroly tlaku v komore znova závisí od typu použitého diméru

- ďalším parametrom nastavenia je kontrola teploty trubice so senzorom merania tlaku vakuu (gauge tube), ktorá sa nastaví na takú hodnotu, aby sa zabránilo formovanie Parylenu na jej stenách, odporúčaná hodnota je 135 °C



Obr. 4.6 Medená fólia na Si waferi **a)** po depozícii Parylenu z plynnej fáze a **b)** po nanosení pozitívneho fotorezistu a následnom vyvolaní motívu.

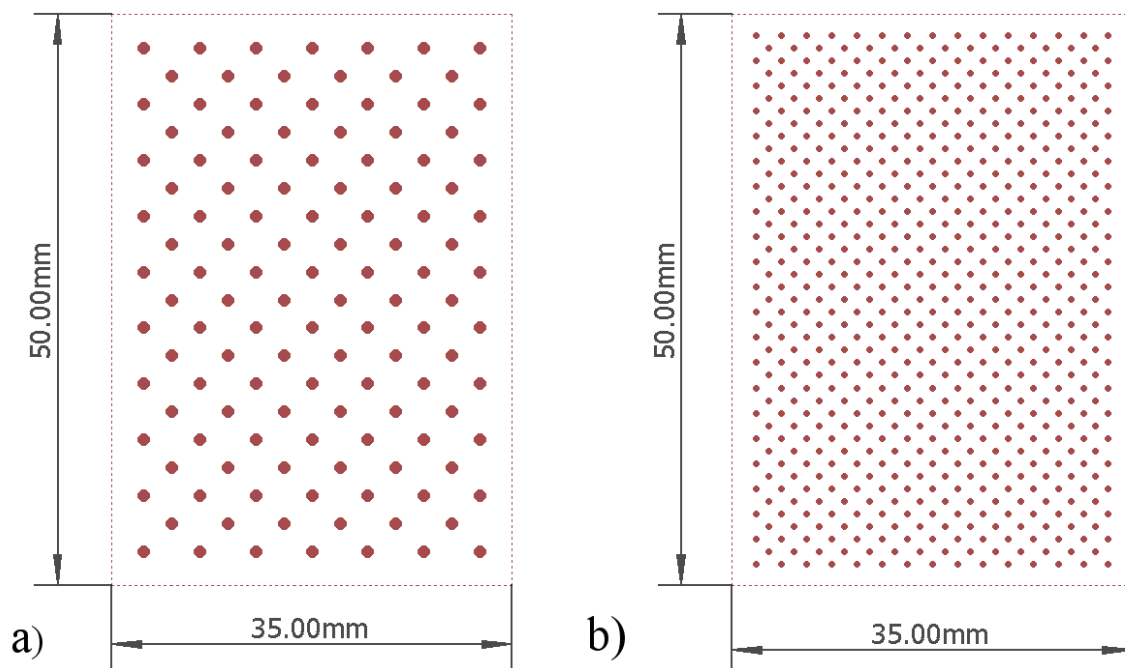
V tejto práci sa zvolil dimér Parylenu C, keďže nárast deponovanej vrstvy je vyšší (približne 5 $\mu\text{m}/\text{hod}$) ako Parylenu N (približne 800 nm/hod) a pre potreby v tejto práci postačili špecifiká chlórového derivátu Parylenu. Množstvo vloženého diméru Parylenu C v gramoch zhruba odpovedá veľkosti hrúbky nanesej vrstvy v mikrometroch (1 $\mu\text{m} \approx 1 \text{ g}$ diméru). [17]

Pre vzorky bolo použité množstvo 0,5 g diméru, čo vytvorilo polymérnu vrstvu hrubú 0,5 μm . Teploty pyrolyzačnej pece a gauge tube ostali na predvolených hodnotách 690 °C a 135 °C, teplota odparníka na 175 °C. Tlak vakuu bol nastavený na 24 jednotiek (mTorr). Výsledok je zjavný na obr. 4.6a (vrstva je príliš tenká, aby bola vidieť voľným okom, ale je vidieť farebné zmeny na povrchoch medi aj Si waferu).

Vytváranie požadovaného motívu pórov

Pred vyleptaním dier (pórov) skrz vrstvu Parylenu a medenej fólie sa musí na ich povrch umiestniť motív. K tomu bola použitá litografická metóda osvetlenia vrstvy rezistu UV svetlom cez masku s motívom. Motív masky má jednoduchú štruktúru a jeho návrh prebehol v PCB layout editore Autodesk Eagle (verzia 7.7.0). Na obr. 4.7 je náčrt tohto motívu a im odpovedajúce súbory vo formáte .brd sú v prílohe C.

Rozdielom v priemere kruhových pórov sa bude sledovať vplyv na prietok potu skrz systém. Samozrejme je menší rozdiel v ploche, ktorá zostane po vyleptaní a ktorá bude odpovedať ploche elektród (neleptaná plocha na obr. 4.7a je $S_{1\text{mm}} = 13,6 \text{ cm}^2$ a na obr. 4.7b je $S_{0,5\text{mm}} = 12,6 \text{ cm}^2$, teda rozdiel 1 cm^2).



Obr. 4.7 Motívy masiek s veľkosťou dier (pórov) **a)** 1 mm a **b)** 0,5 mm.

Počas procesu litografie sa použil negatív masky s motívom a k nemu príslušný pozitívny fotorezist S1813 (G2 SP15). Tekutý rezist sa naniesol z oboch strán vzoriek metódou spin coating (Single Wafer Spin Processor SPIN 150) prichytených na kremíkovom waferi, aby sa vzorky pri vysokých otáčkach nepoškodili a rezist sa rozlial rovnomerne po celej ich ploche. Celý proces musí prebiehať v temných priestoroch so žltým svetlom.

Kroky nanesenia, expozície a vyvolania motívu fotorezistu S1813:

1. Povrch vzoriek sa oboch strán očistí destilovanou vodou, izopropylalkoholom sa zmyje prípadná mastnota a nechá sa vyschnúť.
2. Wafer so vzorkami sa vloží do spin coatera a nastaví sa program:

step 1:	doba trvania	time	3 s	→ odpovedá
	veľkosť otáčok	rpm	500	
	zrýchlenie otáčania	rpm/sec	1000	
	vákuum: zapnuté	vacuum	*	
step 2END:	doba trvania	time	20 s	→ odpovedá
	veľkosť otáčok	rpm	2000	
	hrúbke cca. 2 μ m			
	zrýchlenie otáčania	rpm/sec	1000	
	vákuum: zapnuté	vacuum	*	

Na povrch sa nastrieka rezist do stredu waferu a hneď sa spustí program.

3. Po skončení programu sa vzorky vyberú a dajú sa vypieť na 95 °C po dobu 1 min a potom sa nechá na pár minút vychladiť pri izbovej teplote.
4. Expozícia prebieha s UV osvitom (390 nm – 405 nm) po dobu 100 sekúnd
5. Použila sa vývojka Microposit MF-322 Developer. Po expozícii sa rezist ponorí do 100 % vývojky na 2 min. 40 sek., potom sa ponorí do 50 % vývojky riedenej objemovo demineralizovanou vodou a nakoniec sa opláchne v čistej demi. vode a osuší sa stlačeným vzduchom.

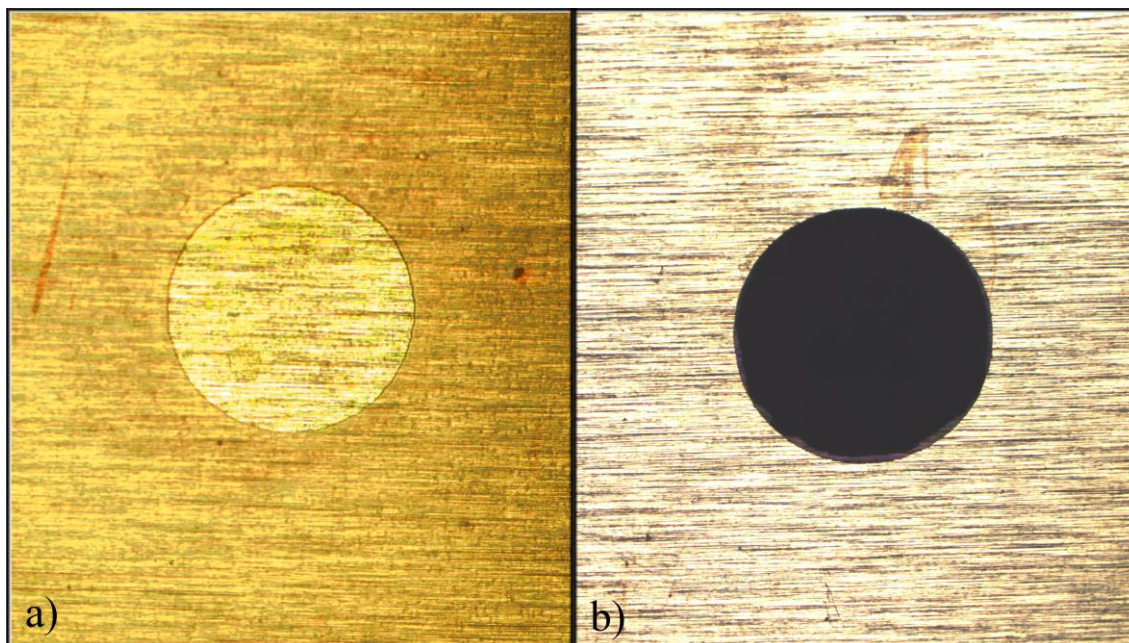
Na obr. 4.6b je zobrazený výsledok celého procesu. Vzorky sa museli odlepiť od kremíkového substrátu a uchytiť druhou stranou, aby bolo možné naniesť rezist z oboch strán. To poslúži neskôr pri leptaní odhalených pórov medenej fólie, kedy sa vzorky celé ponoria do leptacieho roztoku.

Leptanie Parylenu – Reactive - ion etching (RIE)

V kapitole 3.3.2 bol opísaný možná cesta pri odstraňovaní Parylenu reaktívnou plazmou, keďže tento polymér má značnú odolnosť voči rade používaných chemických leptacích roztokoch, čo znamená vylúčenie možnosti leptania mokrou cestou. Návrh bol použiť vrstvu kovu ako masky, čo by spomalilo leptanie v prípade, že by sa použila hrubšia vrstva Parylenu. Pre jednoduchosť bolo rozhodnuté naniesť tenšiu polymérnu vrstvu a dostatočne hrubú vrstvu fotorezistu. Pomer týchto vrstiev je rezist ($2\mu\text{m}$):Parylen($0,5\mu\text{m}$) = 4:1, čo sa ukázalo byť ako dostatočné.

RIE je technológia suchého leptania používaná v mikroobrábaní a má rozdielne vlastnosti ako mokré leptanie. Využíva sa chemicky reaktívnu plazmu na odstránenie materiálu deponovaného na kremíkových substrátoch. Plazma sa vytvorí pod nízkym tlakom (vákuom) elektromagnetickým poľom a ióny narážajú pri vysokej kinetickej energii na povrch leptanej vrstvy a reagujú s ňou. [18]

Typický systém RIE (paralelné plochy) pozostáva z valcovitej vákuovej komory s podstavcom pre Si wafer umiestnenom na spodnej strane komory. Podstavec je elektricky izolovaný od zvyšku komory. Plyn vchádza malými prívodmi zvrchu komory a vychádza systémom s vákuovou pumpou skrz spodok komory. Typ a množstvo plynu závisí od procesu leptania a materiálu, napríklad fluorid sírový SF_6 sa používa na leptanie kremíku. Tlak plynu sa udržiava v rozsahu hodnôt jednotiek až stoviek mTorr. [18]



Obr. 4.8 Záber z optického mikroskopu a) na vyleptanú vrstvu Parylenu a b) následne vyleptaný pór skrz medený substrát

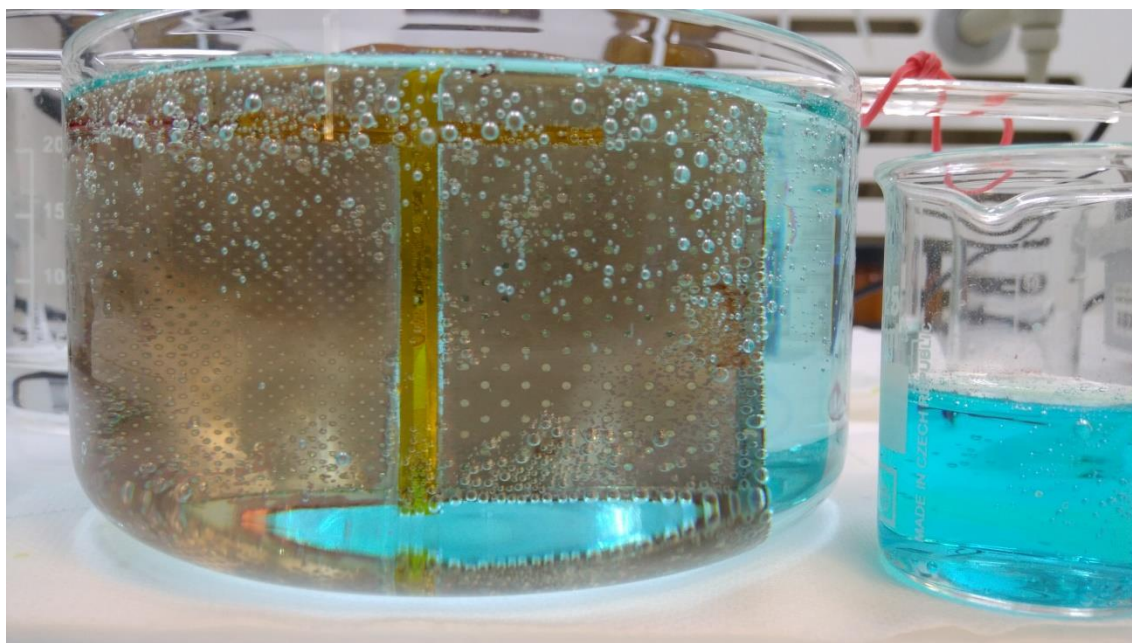
V tomto prípade bolo leptanie vykonané v komore zariadenia PlasmaPro NGP 80 (Oxford Instruments Plasma Technology). Proces leptania bol nastavený na prísun kyslíka do priestoru elektrického poľa, aby sa vytvorila kyslíkatá plazma. Tlak sa zvolil 200 mTorr a jednosmerné napätie poľa sa nastavilo na minimum 100 V. Výkon plazmy vytvorenej v týchto podmienkach sa pohyboval okolo 200 W a odrazivosť bola nízka. Doba leptania bola nastavená na 2 min. 30 sek.

Na obr. 4.8 je 5 násobne zväčšený pohľad cez mikroskop Zeiss Axio Imager M2m na výsledok leptania Parylenu plazmou a následným leptaním ďalej skrz medenú vrstvu.

Vyleptávanie pórov skrz meď

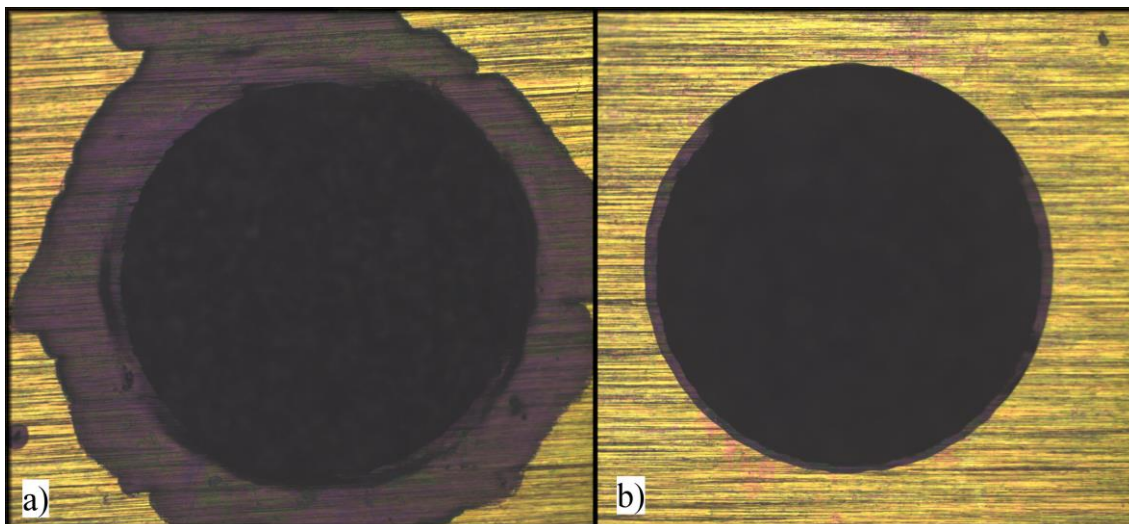
Po odstránení Parylenu podľa požadovaného motívu je na rade leptanie pórov skrz medený substrát. Ako leptací roztok sa pripravila zmes 30% peroxidu vodíka H_2O_2 a 35% kyseliny chlorovodíkovej HCl v objemovom pomere 8:1. Takýto pomer bol zvolený, aby nedošlo k príliš veľkému podleptaniu medi pod polymérom. Dĺžka trvania leptania sa pohybovala v rozmedzí 2-3 minút.

Obr. 4.9 ukazuje, že boli do roztoku ponorené obe strany vzoriek, takže prišla vhod vrstva fotorezistu ako ochranná vrstva nanesená počas litografie. Zafarbenie roztoku do modra spôsobil hydroxid meďnatý $Cu(OH)_2$ v reakcii s peroxidom v roztoku. Po vyňatí vzoriek z roztoku sa opláchli demineralizovanou vodou a osušili prúdom očisteného vzduchu.



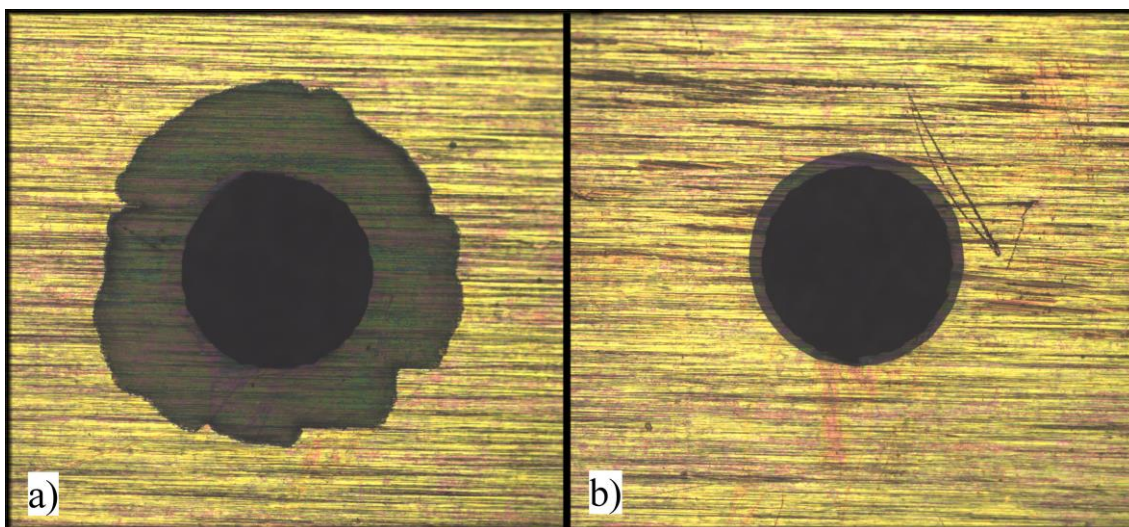
Obr. 4.9 Proces leptania medi v roztoku s pomerom 8:1 H_2O_2 : HCl

Napriek optimalizácii leptania v roztoku miešaním H_2O_2 a HCl v rôznych pomeroch došlo k podleptaniu u väčšiny pórov v substráte, ako je ukázané na obr. 4.(10-11). Predpokladá sa, že pri pobyte konformného tenkého povlaku Parylenu vo vodnom roztoku sa táto polymérna vrstva mierne „rozmočila“ a preto došlo k väčšiemu podleptaniu u väčšiny pórov.



Obr. 4.10 Pohľad na porovnanie pórov s priemerom 1 mm **a)** s podleptanou med'ou pod vrstvou Parylenu a **b)** prípad, kedy nedošlo k podleptaniu pri zväčšení 10x.

Na obr. 4.10 a 4.11 je zreteľne vidieť transparentnú vrstvu Parylenu ovísajúcu ponad miesto podleptania. V oboch prípadoch {**a)** aj **b)**} došlo k tejto odchýlke od požadovaných rozmerov danými motívom, avšak len v prípade **a)** je to viditeľné aj voľným okom.



Obr. 4.11 Porovnanie podleptania pórov s priemerom 0,5 mm ako na obr. 4.10.

V tejto časti sa ukázala menšia výhoda zostrojenia pórov s väčším priemerom. Zatiaľ čo v prípade dier s priemerom 1 mm sa podleptaním zväčšila dierka o menej ako polovičnú hodnotu priemeru a plocha sa zväčšila približne o 90 %, pri 0,5 mm dierach sa vyleptaná plocha zväčšila takmer štvornásobne. To zároveň znižuje využiteľnú plochu pre deponovanie elektródových vrstiev.

Každopádne sú týmto spôsobom vzorky s vyleptanými pórmí pripravené na ďalší krok vo výrobe, ktorým je elektrochemická depozícia elektród.

4.2.2 Výroba elektród

U oboch prípadov elektród sa vybrala metóda depozície elektrochemicky (galvanicky) z elektrolytu ich iónov.

Zloženie pokovovacej lázne má za úlohu [4]:

- poskytnúť zdroj kovu, alebo kovov, ktoré budú deponované
- tvoriť komplexy iónov deponovaného kovu
- vytvárať vodivosť v roztoku
- stabilizovať roztok (napr. proti hydrolýze)
- chovať sa ako pufr na stabilizovanie pH
- upravovať, alebo regulovať fyzickú formu deponovanej vrstvy
- pomáhať pri rozpúšťaní anódy

Dôvodom vytvárania komplexov iónov niektorých katiónov je ich stabilizácia, keďže niektoré kovové katióny nie sú stabilné v ich aquatickej forme. Ich stabilita je vyššia, keď sa zlúčia s určitým ligandom. Tieto ligandy takisto znižujú celkovú koncentráciu iónov týchto kovov, čo zlepši kontrolu rovnomernosti nanášania. [4]

Efektivita prúdu

Podľa Faradayových zákonov (8, 9) je množstvo chemickej zmeny na elektróde priamo úmerné prechádzajúcemu prúdu. Avšak, často sa berie do úvahy len jedna z mnohých chemických zmien (napr. redukcia katiónu kovu) a zvyšný prúd, ktorý sa spotrebuje na ostatné premeny sa pokladá za „zbytočný“. Zvyčajne sú za tieto prebytočné zmeny považované vývoj vodíka na katóde, alebo kyslíka na anóde. Dá sa takto odvodiť vzťah na výpočet efektivity prúdu (CE) ako pomer žiadanej a celkovej chemickej zmeny

$$CE = \frac{m_s}{m_t} \cdot 100 \quad [\%] \quad (20)$$

kde m_s značí skutočnú hmotnosť depozície požadovaného materiálu a m_t teoretickú hmotnosť očakávanú podľa Faradayovho zákona bez vedľajších reakcií. [4]

Elektrochemická depozícia Ag

V prvom rade je na vytvorenie AgCl vrstvy potrebné naniest' na medený povrch vzoriek generátora vrstvu striebra. Je príhodné vedieť určiť hrúbku deponovanej vrstvy, už len z toho dôvodu, že pri vytváraní AgCl vrstvy sa vrstva striebra spotrebováva. Nemalo by sa spotrebovať celé, ale zároveň by nemala byť argentochloridová vrstva príliš tenká. Hrúbka vrstvy sa dá určiť z Faradayovho zákona, avšak je potrebné poznať aj prúdovú efektivitu v pokovovacej lázni.

Vzali sa testovacie vzorky Si wafera s naparenou vrstvou medi (hrúbka asi 300 nm) narezané na štvorce s rozmermi 1x1 cm. Naniesla sa na nich malá vrstvička laku, aby sa na tomto mieste nenaniesla vrstva striebra. Potom sa vložili do lázne AG1 ako katóda a ako protielektroda (anóda) sa zapojil pliešok zlata s plochou ponorenej časti zhruba 1 cm². Prvá elektrodepozícia prebiehala pri konštantnom prúde $I_1 = 20$ mA po dobu $t_1 = 50$ s. Druhá depozícia prebehla pri prúde $I_2 = 30$ mA a čase $t_2 = 320$ s.

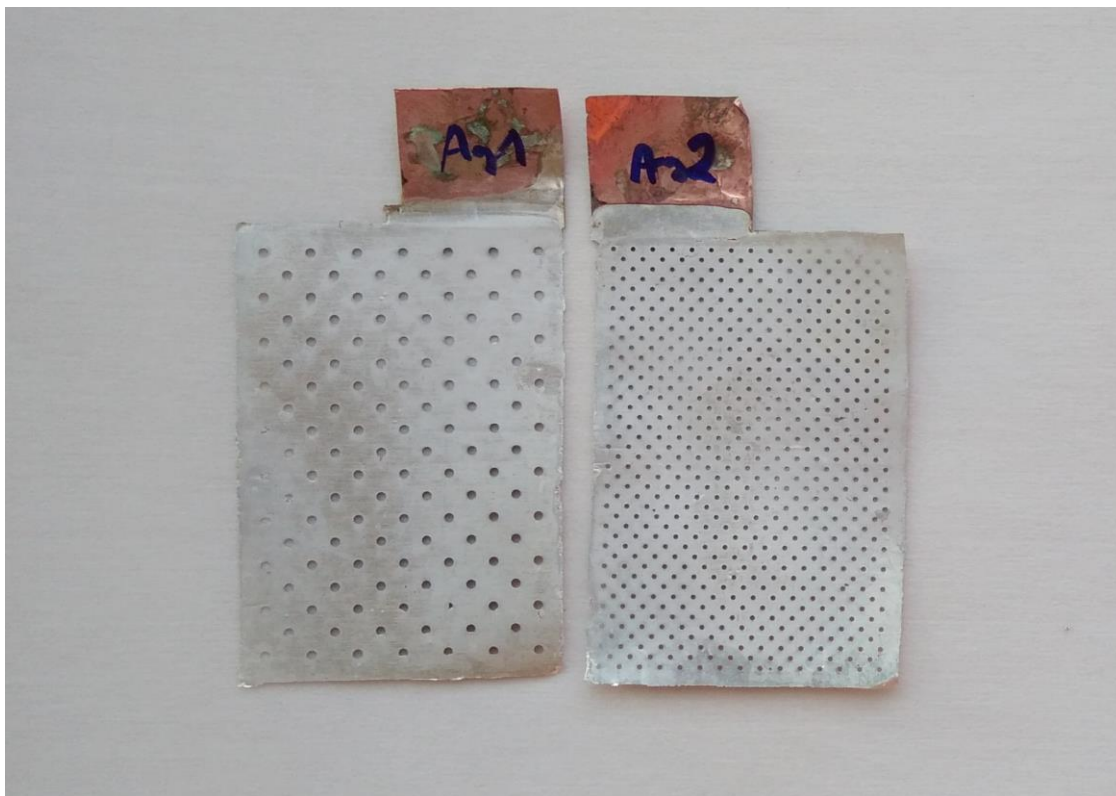
Podľa upraveného vzorca Faradayovho zákona (8, 9)

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_r}{F \cdot z} \quad (21)$$

sa pre hodnoty $M_r(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $z = 1$ a pri čase t_1 a prúde I_1 vypočítala hmotnosť celkovej teoretickej nanesej striebornej vrstvy $m_{t,1} = 1,1 \text{ mg}$ (čo odpovedá hrúbke vrstvy približne $h_1 = 1,06 \text{ } \mu\text{m}$). Pri prúde I_2 v čase t_2 je hodnota $m_{t,2} = 10,7 \text{ mg}$ ($h_2 = 10,2 \text{ } \mu\text{m}$). Použil sa DC zdroj Agilent 6645A (max 150V, 1,2A).

Testovacie vzorky boli následne zbavené krycej vrstvy laku a výškový schod rozhrania striebro-meď bol nameraný profilometrom DektakXT Bruker (priemer hrotu $0,7 \text{ } \mu\text{m}$; rozlíšenie $0,033 \text{ } \mu\text{m/pt}$). V prvom prípade boli priemerné hodnoty výškového rozdielu $h_1 \approx 50 \text{ nm}$ a v druhom prípade sa namerala hodnota $h_2 \approx 1 \text{ } \mu\text{m}$. Podľa vzorca (20) na výpočet prúdovej efektivity vyšla pri prvej depozícii $\text{CE} = \sim 5 \%$ a pri druhej $\text{CE} = 10\%$.

Pri depozícii striebra na vzorky generátora sa tie najprv nechali postriebrisť v lázni s označením Ag 730 (predstriebrenie, $53 \text{ g/l AgK(CN)}_2 + \text{KCN}_2$ – vysoko toxická!) na 10 minút každá. Potom sa vložili do roztoku lázne Ag 710 (100 g/l ; vysoko toxická!) zapojené na jednosmerný zdroj ako katóda so zlatou elektródou ako anóda, ponorenou približne rovnakou plochou, ako majú deponované vzorky. Elektrodepozícia prebiehala pri prúdovej hustote $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$ po dobu 120 sekúnd. Tomu by odpovedalo množstvo nanesej vrstvy striebra $m_{\text{Ag}} = 33,5 \text{ mg}$ a hrúbke vrstvy $h_{\text{Ag}} \approx 24 \text{ } \mu\text{m}$ (počítajúc s plochou vzoriek $12,6 - 13,6 \text{ cm}^2$ a prúdovou efektivitou 10%). Výsledok je na obr.4.12.



Obr. 4.12 Vzorky s nanosenou vrstvou striebra elektrodepozíciou v striebriacej lázni.

Elektrochemická reoxidácia Ag – vytvorenie vrstvy AgCl

Kapitola 3.3.4 navrhovala dve riešenia nanosenia AgCl vrstvy: elektrochemicky, alebo sieťotlačou. Po preskúšaní a odskúšaní druhej možnosti sa došlo k záveru, že takýto postup by nebol vhodný. Je to z toho dôvodu, že aby sa natlačením vytvorila homogénna vrstva, ktorá sa udrží, musí byť substrát vyhladený, čo nie je celkom možné dosiahnuť pri použitom substráte z medenej fólie. Pristúpilo sa teda k prvej možnosti ako jednoduchšej ceste k depozícii AgCl vrstvy.

Na jej vytvorenie sa testovalo použitie jednosmerného zdroja Agilent 6645A pri zapojení deponovanej vrstvy ako anódy a prúžku zlata ako katódy, ďalej sa vyskúšala cyklická voltametria (CV) potenciostatická aj galvanostatická použitím potenciostatu PGSTAT204/FRA32M (Metrohm-Autolab) v trojelektrodovom zapojení vzorky na depozíciu ako pracovnej elektródy, Ag/AgCl ako referenčnej elektródy a zlatého prúžku ako pomocnej elektródy. Použil sa 0,2 M roztok KCl mierne okysličeným HCl, aby sa získalo pH 2.

Pri depozícii anodickým prúdom (prúdová hustota ~10 mA) sa na povrchu striebra vzorky začala tvoriť čerň spôsobená pravdepodobne vývojom kyslíka na tejto anóde. Obrátením polaritu (katodickým prúdom) táto nežiadaná vrstva vymizla a ostala matne sivá mierne do svetlohnedo sfarbená vrstva (Obr 4.13). Vyvolil sa teda tento postup.



Obr. 4.13 Vzorka časti generátora po depozícii AgCl

Ostávajú však pochybnosti ohľadom kvality a morfológie vytvorenej AgCl vrstvy. Porovnaním proti referenčnej elektróde Ag/AgCl bolo v kladných hodnotách 100-200 mV. Takisto nie úplne odpovedala svojim sfarbením, aké je charakteristické pre AgCl a jej hrúbka sa javí príliš malá.

Elektrochemická depozícia Mg

Pokovovací roztok 0,4 M $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ v THF bol pripravený podľa popisu v článku [15]. Podľa odporúčaní sa vykonala *in situ* v rukavicovom boxe Jacomex v dusíkovej atmosfére. Koncentrácia O_2 bola <10 ppm a koncentrácia H_2O <50ppm. Pri miešaní bezvodného roztoku elektrolytu bola tieto hodnoty potrebné čo najnižšie, pretože PhMgCl je vo vlhkom vzduchu reaktívny (tuhne už pri $[\text{H}_2\text{O}] = 500$ ppm). Deponovaná vzorka stála ako katóda, miesto anódy zaujala tenká fólia horčíka.

Chemikálie: Tetrahydrofuran (THF 98,8%), bezvodý chlorid(AlCl_3 Fluka 06220), fenylmagneziumchlorid (2 M PhMgCl v THF, Sigma Aldrich).

Použitý zdroj: Agilent E3631A (max 6V,5A/ $\pm 25\text{V}$,1A).

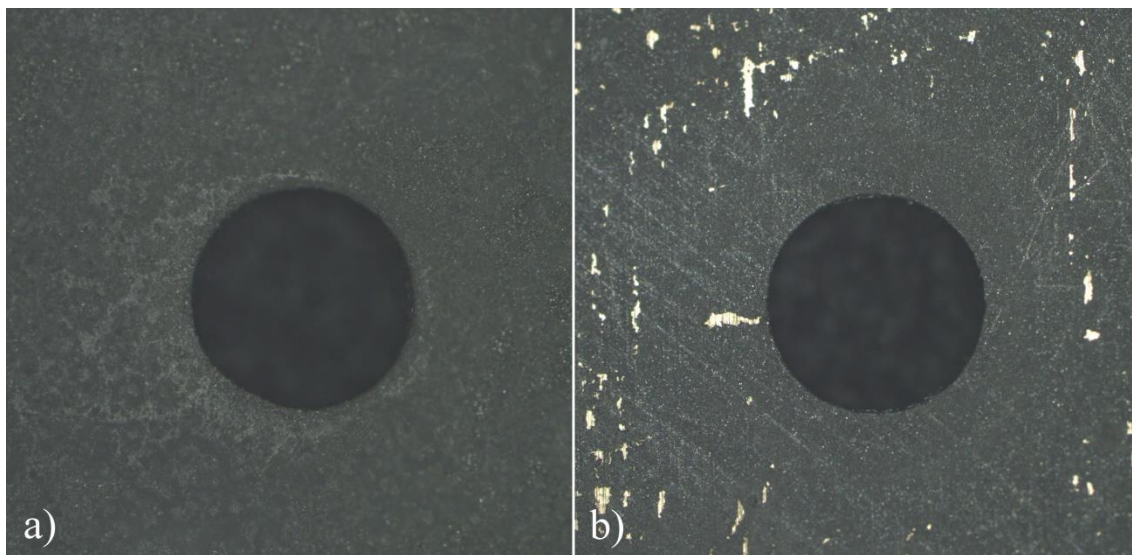
Všetky použité vzorky boli pred vsunutím do rukavicového boxu vysušené v sušičke (Pol-Eko Aparatura CLW 32 STD). Tie sa nesmú ani oplachovať vodou po depozícii, použil sa na to THF.

Horčík bol deponovaný na štyri vzorky elektrodepozíciou z bezvodného roztoku pri rôznych nastaveniach prúdu a doby trvania, ako je ukázané v tab 4.1. Nastavila sa teplota $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($66\text{ }^\circ\text{C}$ je bod varu THF) a udržiavala sa stálym magnetickým miešaním.

Tab. 4.1 Nastavenia elektrochemickej depozície horčíka

Vzorka	1	2	3	4
Prúd zdroja [A]	0,5	1	0,5	0,8→1
Trvanie [s]	180	60	300	120

Postupným využívaním jedného roztoku na depozíciu všetkých vzoriek vyčerpával tento elektrolyt zásobu katiónov MgCl^+ čo sa prejavilo jednak na znížení prúdovej hustoty. Posledná vzorka vyžadovala priloženie napätia 25 V (u druhej napätie $\sim 15\text{ V}$), pretože sa prúd zo zdroja ustálil na hodnote 0,8 A a časom sa zvýšil až na 1 A (zrejme zvýšením pohyblivosti iónov, pri zvyšovaní teploty spôsobenej procesom elektrodepozície). Na obr. 4.14 je porovnanie prvej a poslednej vzorky a je zreteľne vidieť rozdiel v hrúbke nanesej vrstvy a navyše u **b)** presvitá povrch medi.



Obr. 4.14 Pohľad cez mikroskop na Mg vrstvu **a)** prvej a **b)** poslednej vzorky po depozícii Mg.

Vzorky sa pred prenosom vzduchotesne uzavreli v dusíkovej atmosfére, aby nedochádzalo k postupnej oxidácii nadeponovaného Mg na vzduchu.

4.2.3 Zostavenie generátora z vytvorených častí

Vykonaním všetkých týchto krokov sa získali funkčné časti generátora výroby energie z potu človeka. Ostal už len výber vhodnej absorpčnej vrstvy, ktorá by bola tenká a ktorá by sa vložila medzi elektródy, kde by plnila úlohu nosiča elektrolytu. To sa zaistilo zužitkovaním absorpčnej podložky zo sterilnej náplasti Cosmopor® E. Podložka sa nastrihala na potrebnú veľkosť, len o málo väčšiu ako rozmery elektród.

Všetky tieto časti sa očistením a vyrovnaním pripravili na konečnú montáž zostrojovaného generátora. Na seba sa navrstvili a zarovnali všetky potrebné vrstvy. Spodnú časť tvoril medený substrát s Mg elektródou, na ňu šla z náplaste vystrihnutá podložka a na samý vrch AgCl elektróda na medenom substráte. Celá táto zostava sa tepelne zalaminovala v laminovačke pri teplote 80 °C a rýchlosti valcov 5. Použila sa na to fólia s hrúbkou 160 µm po zatavení (2x80 µm). Predtým sa do tejto fólie vyrezali okienka, aby sa sprístupnili obe strany elektród s pórmí a rovnako aj vývody. V prílohe B.1 je zachytený na obrázku druhý prototyp tohto výrobku a jeho upevnenie na ruke. Je vidieť jednoduché riešenie pripnutia na končatinu opracovaním laminovanej fólie do tvaru náramku so sponou. Modro vyšrafovaná oblasť znázorňuje umiestnenie predĺženia vývodov ku kontaktom, ako bolo opísané v kapitole 3.4. Súčasťou je aj popis polarít článku.

4.3 Testovanie prúdovej zaťažiteľnosti článku

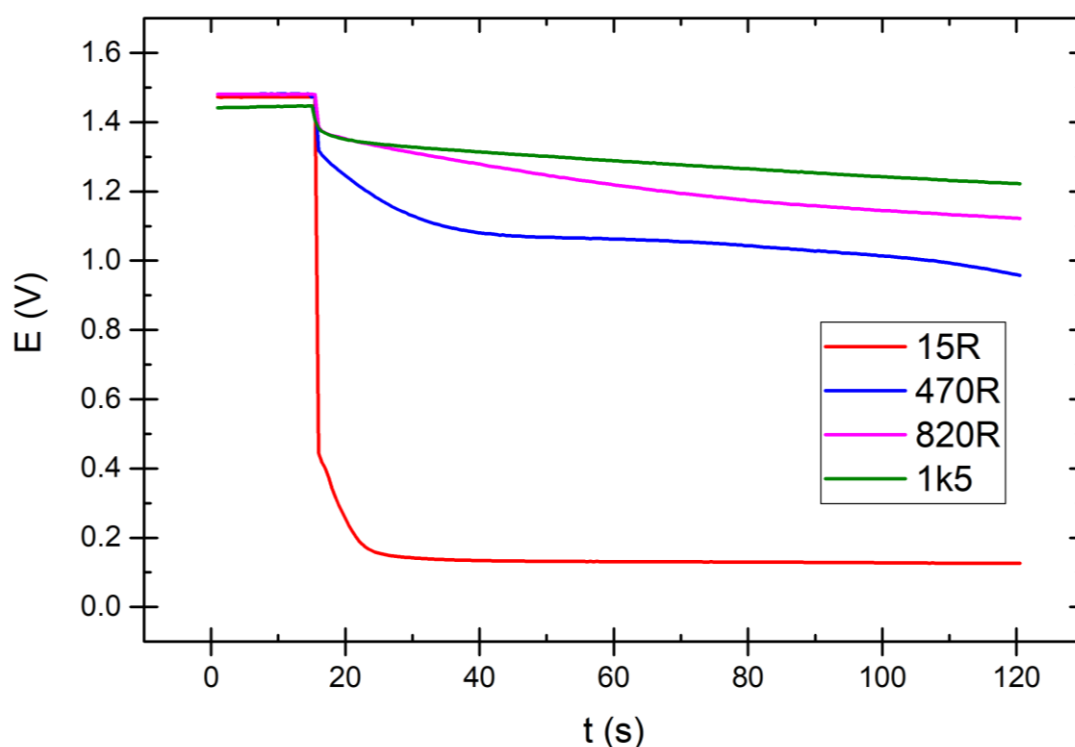
Na testovanie sa vybrali obe prototypy článkov, avšak pri montáži sa skratovali povrchy elektród na ich spodnej strane, kvôli posunu absorpčnej vrstvy pri laminovaní. Tento kus bol vyradený a test sa vykonal na druhom prototypu.

Pripravený bol vodný roztok NaCl+KCl s koncentráciami približne odpovedajúcimi priemerným hodnotám v ľudskom pote, tj. 100 mM + 25 mM. Ten sa následne nakvapkal na laminátom nezakrytý povrch s odhalenými pórmí generátora a sledovalo sa najprv generované napätie v nezaťaženom stave. Ukázala sa hodnota ~1,42 V, avšak nebola celkom stabilná a menšia, ako očakávaná hodnota v rozsahu 1,5-1,6 V. Nasledovalo pripojenie záťaže v podobe červenej LED diódy (má istú svietivosť aj pri nižších hodnotách priepustného napätia), potom odporu 100 Ω, avšak LED dióda sa nerozsvietila a sériovo zapojený ampérmetr neukázal žiaden odber prúdu ani na odpore. Preskúmaním povrchu elektród (keďže boli po zalaminovaní neodstupné, museli sa sprístupniť vyrezaním malej plochy medenej fólie) sa zistilo, že celá štruktúra Mg anódy sa spotrebovala za príliš krátky čas, čo znamená, že nanosená vrstva horčíka bola príliš tenká.

Na meranie záťaže sa teda zostavila nová meracia aparátúra pozostávajúca z kadičky s rovnakým roztokom NaCl+KCl ako v predošlom meraní, ako katóda sa pripojila časť generátora s nadeponovanou elektródou AgCl a na miesto anódy sa použil kúsok z tej istej horčíkovej fólie, ako v meraniach kapitoly 4.1. Článok bol napojený na potenciostat PGSTAT204 a napäťové závislosti na čase boli vyhodnotené v príslušnom programe NOVA (v1.11) a prúd odporom sa meral ampérmetrom v sérii. Zmerali sa štyri krivky závislosti napätia na čase po pripojení odporovej záťaže. Hodnoty odporov sú v tab. 4.2 a zaťažovacie krivky v grafe na obr. 4.15. Prvých 15 sekúnd merania sa nechal zdroj v nezaťaženom stave, následne sa pripojila záťaž.

Tab. 4.2 Hodnoty odporov záťaží a priemerný prúd, ktorý nimi prechádzal vypočítaný z priemerných hodnôt časovej závislosti napätia od 30 sekundy.

záťaž	R_1	R_2	R_3	R_4
$R [\Omega]$	15	470	820	1500
priemerný prúd $I_R [\text{mA}]$	8,64	2,20	1,44	0,88

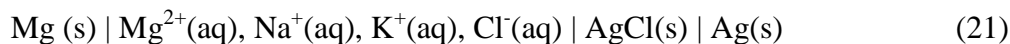


Obr. 4.15 Časové závislosti napätia zaťaženého článku s rôznymi hodnotami odporov záťaže.

V tomto poslednom meraní, kde sa použila horčíková anóda hrúbky 250 μm , ktorá sa aj v tomto prípade začala rýchlo spotrebovávať. Vznikali na nej vrstvy oxidu horečnatého MgO a do roztoku sa rozpustil chlorid horečnatý MgCl sa rozpustil do roztoku ako biela usadenina. Ten je pre človeka neškodný, dokonca sa používa v doplnkoch stravy.

5 ZÁVER

V tejto bakalárskej práci boli presnejšie rozoberané možné postupy na realizáciu návrhu zariadenia generátora, navrhnutého v adaptívnom 3D modelovacom softvéri Autodesk Inventor. Experimentálna časť ukázala, že napätie elektrochemického článku:



bude dosť závisieť na zmene koncentrácie iónov obsiahnutých v elektrolyte. Tento fakt len podporuje nutnosť zabezpečiť konštantný tok potu, ako elektrolytu medzi anódou a katódou generátora, aby boli ióny v pote najviac vyskytujúcich solí rovnomerne rozložené v celom elektrolyte. Zo širšieho pohľadu na výsledky experimentu môžeme predpokladať rozdiel potenciálu generovaný zariadením pracujúcim s potom človeka ~1.6 V.

Bol zostavený tento článok podľa krokov opísaných v kapitole 4.2 a ukážkový prototyp je možné si prehliadnuť na obrázku v prílohe B.1. Skonstruovaný bol tak, aby sa dal jednoducho pripnúť na ľudské predlaktie a aby príliš neobmedzovalo pohyb ruky. Súčasťou bol aj náčrt umiestnenia vodiča od vývodov generátora, ktorý by zaistil prípadnú prepojiteľnosť s nadväzujúcimi senzorickými časťami, ktoré by napájali. Avšak neúspešné bolo testovanie prúdovej zaťažiteľnosti takto zostrojeného článku. Dôvodom mohlo byť niekoľko konštrukčných nedostatkov. Napríklad, zvrásnenie elektród, ktoré spôsobilo ich nedoliehanie k absorpčnej vrstve a tým sa znížila aktívna plocha. Ďalej to mohla spôsobiť nekvalita vytvorenej AgCl vrstvy. Najzásadnejším (a najzreteľnejším) nedostatkom je horčíková elektróda, ktorá kvôli svojej malej hrúbke sa príliš rýchlo spotrebovala. Namerala sa teda napäťová závislosť v čase (obr. 4.15) s pripojenou záťažou a sledoval sa pokles napätia v článku. Použitá horčíková fólia sa i v tomto prípade viditeľne rýchlo začala spotrebúvať, avšak bola dostatočne hrubá. Tento článok nebol veľmi výkonovo efektívny a pracoval ako príliš mäkký zdroj.

Všetky poznatky získané v tejto bakalárskej práci by sa vzali do úvahy v diskusii ohľadom zmien v prístupe a niektorých krokov v procese výroby k zlepšeniu niekoľkých vlastností zostrojeného generátora. Zvolila by sa namiesto čistej medenej fólie tenký laminát s vrstvou medi na jednej strane (prípadne z oboch strán), zamedzilo by sa tak vrásneniu fólie a takýto substrát by bol vyrovnanejší a stále flexibilný. Jej použitím by sa vyradil proces nanášania vrstvy Parylenu. Mohla by sa v tomto prípade už použiť aj metóda naniesenia polymérnej AgCl pasty na povrch tohto substrátu, čo by znamenalo vyššiu kvalitu a homogenitu tejto vrstvy, ale zároveň aj väčšiu hrúbku. Ostáva problém použitia horčíka, ako anódy. V tomto prípade nie je možné cyklovanie (znovunabíť) takéhoto článku kvôli prítomnému elektrolytu, ktorým je vodnatý ľudský pot. Článok by teda slúžil len na jedno použitie, alebo by sa preskúmali iné materiálové možnosti anódy, alebo celého elektródového páru. Ďalej by sa použitím laminárnej medi dalo lepšie vyriešiť kontaktovanie opísané v kapitole 3.4 a nemuselo by sa použiť žiadne spojivo (lepidlo). Čo sa týka konštrukcie návrhu, možnosťou je vytvoriť tieto elektródy v kruhovom tvare s veľkosťou kompatibilnou s Si waferom, čo by uľahčilo celkovú manipuláciu v procese výroby.

LITERATÚRA

- [1] RIEGER, P.H., *Electrochemistry*. New York: Springer Netherlands, 1994. 483 s. ISBN 978-940-1042-987
- [2] Galvanické články a akumulátory. In: *O škole* [online]. Bratislava: Orange, 2009 [cit. 5.12.2016]. Dostupné z: http://www.oskole.sk/?id_cat=5&clanok=4401
- [3] Half Cell Reactions. [online] Waterloo [cit.11.12.2016] Dostupné z: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/halfcell.html>
- [4] OSBORNE, Ken, PACKER, John, ed. ELECTROPLATING [online]. In: . Auckland: Metal Protection, 2008 [cit. 28.5.2017]. Dostupné z: <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8G.pdf>
- [5] Standard Electrode Potentials. Hyperphysics [online]. Georgia: C. R. Nave, 2012 [cit. 11.12.2017]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Chemical/electrode.html>
- [6] Structure of the skin. *Dentalday* [online]. San Francisco, CA: Tangient, 2017 [5.12.2016]. Dostupné z: <http://dentalday.wikispaces.com>
- [7] SONNER, Z., E. WILDER, J. HEIKENFELD, et al. The microfluidics of the eccrine sweat gland, including biomarker partitioning, transport, and biosensing implications. *Biomicrofluidics*. 2015, 9(3), 031301-. DOI: 10.1063/1.4921039. ISSN 1932-1058. Dostupné tiež z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4921039>
- [8] Periodic Table. Royal Society of Chemistry [online]. Royal Society of Chemistry, 2017 [cit.28.5.2017] Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/>
- [9] Silver chloride Formula. *SoftSchools* [online]. 2017 [cit. 28.5.2017]. Dostupné z: http://www.softschools.com/formulas/chemistry/silver_chloride_uses_properties_structure_formula/293/
- [10] Parylene Conformal Coating Specifications & Properties. The Nanobiotechnology Center (NBCT) [online]. Cornell: Cornell university [cit.28.5.2017] Dostupné z: <https://www.nbtc.cornell.edu/sites/default/files/Parylene%20Information%20Sheets.pdf>
- [11] BALASUBRAMANIAN, R., A. VELUCHAMY, N. VENKATAKRISHNAN a R. GANGADHARAN. Electrochemical characterization of magnesium/silver chloride battery. *Journal of Power Sources*. 1995, 56(2), 197-199. DOI: 10.1016/0378-7753(95)80034-E. ISSN 03787753. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539580034E>
- [12] Cell Chemistries - How Batteries Work. *Electropaedia* [online]. Chester, UK: Woodbank Communications, 2005 [cit.11.12.2016] Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
- [13] What is Parylene. Parylene Engineering [online]. San Clemente, CA, 2016 [cit.13.12.2016] Dostupné z: http://www.paryleneengineering.com/what_is_parylene.htm
- [14] ZAKAR, E., GRAPES, M. 2009. *Patterning of Thick Parylene Films by Oxygen Plasma for Application as Exploding Foil Initiator Flyer Material*. 24s.

- [15] GU, Wentian, Jung Tae LEE, Naoki NITTA a Gleb YUSHIN. Electrodeposition of Nanostructured Magnesium Coatings. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2014, 4(I), 30-. DOI: 10.5772/59931. ISSN 1847-9804. Dostupné tiež z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.5772/59931>
- [16] Katalóg konektorov: Konektory FFC [online] ČR: TME czech Republic, 2017 [cit. 5.6.2017] Dostupné z: <http://www.tme.eu/cz/details/04fmm-smt-a-tf/konektory-ffc-fpc-raster-100mm/jst/>
- [17] PDS 2010 LABCOTER™ 2 *Parylene Deposition System Operator's Manual*. 7645 Woodland Drive, Indianapolis, IN 46278-2707, 2009. [cit.3.8.2016] Dostupné z: https://snf.stanford.edu/SNF/equipment/nSiL/Parylene_Coater/pds-2010-labcotertm-2-parylene-deposition-system-operator2019s-manual/at_download/file
- [18] RIE by F Chemistry and PECVD of hard C-based films Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro NGP 80, *Labsensnano*. [online] 2016 [cit.4.8.2016] Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/rie-by-f-chemistry-and-pecvd-of-hard-c-based-films-oxford-instruments-plasma-technology-plasmapro-ngp-80/>

ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK

w_e	Elektrická práca systému
F	Faradayova konštanta ($96\,485\text{ C.mol}^{-1}$)
E°	Štandardný elektródový potenciál
n	Počet molov elektrónov
$\Delta G_{T,P}$	Gibbsova (voľná) energia
$M(s)$	Kov ($M = \text{metal}$) v pevnom skupenstve ($s = \text{solid}$)
$M^{z\pm}(aq)$	Kovový ión rozpustený vo vodnom roztoku ($aq = \text{aqua}$)
z	Počet elektrónov podieľajúcich sa pri redoxných reakciách
M_m	Molárna hmotnosť látky
A	Elektrochemický ekvivalent látky
R	Univerzálna plynová konštanta ($8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$a_A^{\alpha}/a_A^{\alpha}/a_A^{\alpha}/a_A^{\alpha}$	Aktivity látok v reakcii
ZnSO_4	Síran zinočnatý
CuSO_4	Síran meďnatý
SO_4^{2-}	Anión síranu
SW	Sweat rate - rýchlosť vypudzovania potu
AgCl	Chlorid strieborný
FFC	Flexible Flat Cable
SMT	Surface Mounted Technology
M	Jednotka molárnej koncentrácie - molarita (správne podľa SI mol.m^{-3})
RIE	Reactive-ion etching – leptanie iónmi plazmy
H_2O_2	Peroxid vodíka
HCl	Kyselina chlorovodíková
Cu(OH)_2	Chlorid meďnatý
CE	Current efficiency – efektívnosť prúdu
AgK(CN)_2	Kyanid striebro-draselný
KCN_2	Kyanid draselný
THF	Tetrahydrofuran
PhMgCl	Phenyl-magnesium chloride

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1.1	Elektrochemický článok vykonávajúci prácu na externej záťaži.....	2
Obr. 1.2	Príklad galvanického článku s elektródami zo zinku a medi v roztokoch ich solí [2].	3
Obr. 2.1	Prierez štruktúry kože zobrazujúci aj uloženie ekkrinných a apokrinných potných žliaz [6].	8
Obr. 3.1	Rozmer flexibilného Cu substrátu 50x35 [mm], rozmer 1 vývodu 15x10 [mm]: (1.) Vyznačený priečny prierez zariadením, zobrazeným na obr. 3.2, (2.) laminát, ktorým sa všetky vrstvy generátora spoja v jeden celok.....	13
Obr. 3.2	Priečny prierez modelu z obr. 3.1	14
Obr. 3.3	Kroky pri vyleptávaní pórov cez substrát pre elektródy s viditeľným podleptaním vrstiev.....	15
Obr. 3.4	Jeden prúdový cyklus s „on-time“ a „off-time“ periódou [15].....	16
Obr. 3.5	Koncept napájania na štandardný konektor. a) Vrstva vodivého lepidla, b) dvojpólové vodivé cesty páskového vodiča, c) kontakty s rozstupom vodivých ciest prispôbeným d) bežne dostupnému FFC konektoru, ako napr. model JST 04FMN-SMT-A-TF [16]	18
Obr. 4.1	Rozloženie aparátu s (1)Ag/AgCl referenčnou elektródou zapojenou ako katóda (2)horčíkový pliešok v zapojení anódy, obe ponorené v nádobe s elektrolytom, ktorý bol premiešavaný (3)magnetickým miešadlom.....	20
Obr. 4.2	Priebeh generovaného potenciálu elektródami Mg a Ag/AgCl v elektrolyte a) (modrá) so 100 mM koncentráciou Na ⁺ (roztok NaCl), b) (červená) so 100 mM koncentráciou K ⁺ (roztok KCl) c) (fialová) so 100 mM koncentráciou Na ⁺ a koncentráciou 25 mM K ⁺ (vodný roztok NaCl, KCl). 21	
Obr. 4.3	Prípady vypnutia miešania elektrolytu tvoreného rozpustenými soľami NaCl a KCl a následného spustenia po ubehnutí 300 s.	23
Obr. 4.4	Závislosť potenciálu E na zmene koncentrácie príslušných kationov.	24
Obr. 4.5	Závislosť mernej vodivosti κ elektrolytu na zmene koncentrácie príslušných kationov.....	24
Obr. 4.6	Medená fólia na Si waferi a) po depozícii Parylenu z plynnej fázy a b) po nanosení pozitívneho fotorezistu a následnom vyvolaní motívu.	26
Obr. 4.7	Motívy masiek s veľkosťou dier (pórov) a) 1 mm a b) 0,5 mm.....	27
Obr. 4.8	Záber z optického mikroskopu a) na vyleptanú vrstvu Parylenu a b) následne vyleptaný pór skrz medený substrát.....	28
Obr. 4.9	Proces leptania medi v roztoku s pomerom 8:1 H ₂ O ₂ :HCl.....	29
Obr. 4.10	Pohľad na porovnanie pórov s priemerom 1 mm a) s podleptanou medťou pod vrstvou Parylenu a b) prípad, kedy nedošlo k podleptaniu pri zväčšení 10x.....	30

Obr. 4.11	Porovnanie podleptania pórov s priemerom 0,5 mm ako na obr. 4.10.	30
Obr. 4.12	Vzorky s nanesenou vrstvou striebra elektrodepozíciou v striebriacej lázni.	32
Obr. 4.13	Vzorka časti generátora po depozícii AgCl	33
Obr. 4.14	Pohľad cez mikroskop na Mg vrstvu a) prvej a b) poslednej vzorky po depozícii Mg.	34
Obr. 4.15	Časové závislosti napätia zaťaženého článku s rôznymi hodnotami odporov zaťaže.	36

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 2.1	Popis niektorých vlastností ekrinných potných žliaz [7].	8
Tab. 2.2	Výber niektorých látok obsiahnutý v ľudskom pote a ich typické rozsahy koncentrácie [7].	9
Tab. 4.1	Nastavenia elektrochemickej depozície horčíka	34
Tab. 4.2	Hodnoty odporov záťaží a priemerný prúd, ktorý nimi prechádzal vypočítaný z priemerných hodnôt časovej závislosti napätia po 30 sekunde.	36

ZOZNAM PRÍLOH

A Tabuľka štandardných elektródových potenciálov

A.1 Štandardné elektródové potenciály vo vodnom roztoku pri 25 °C

B Pohľad na zostavený generátor energie

B.1 Druhý prototyp generátora energie pracujúcom na koži človeka

B.2 Pripnutie druhého prototypu na zápästie ruky

C Súbory s motívom pórov programu eagle(CD)

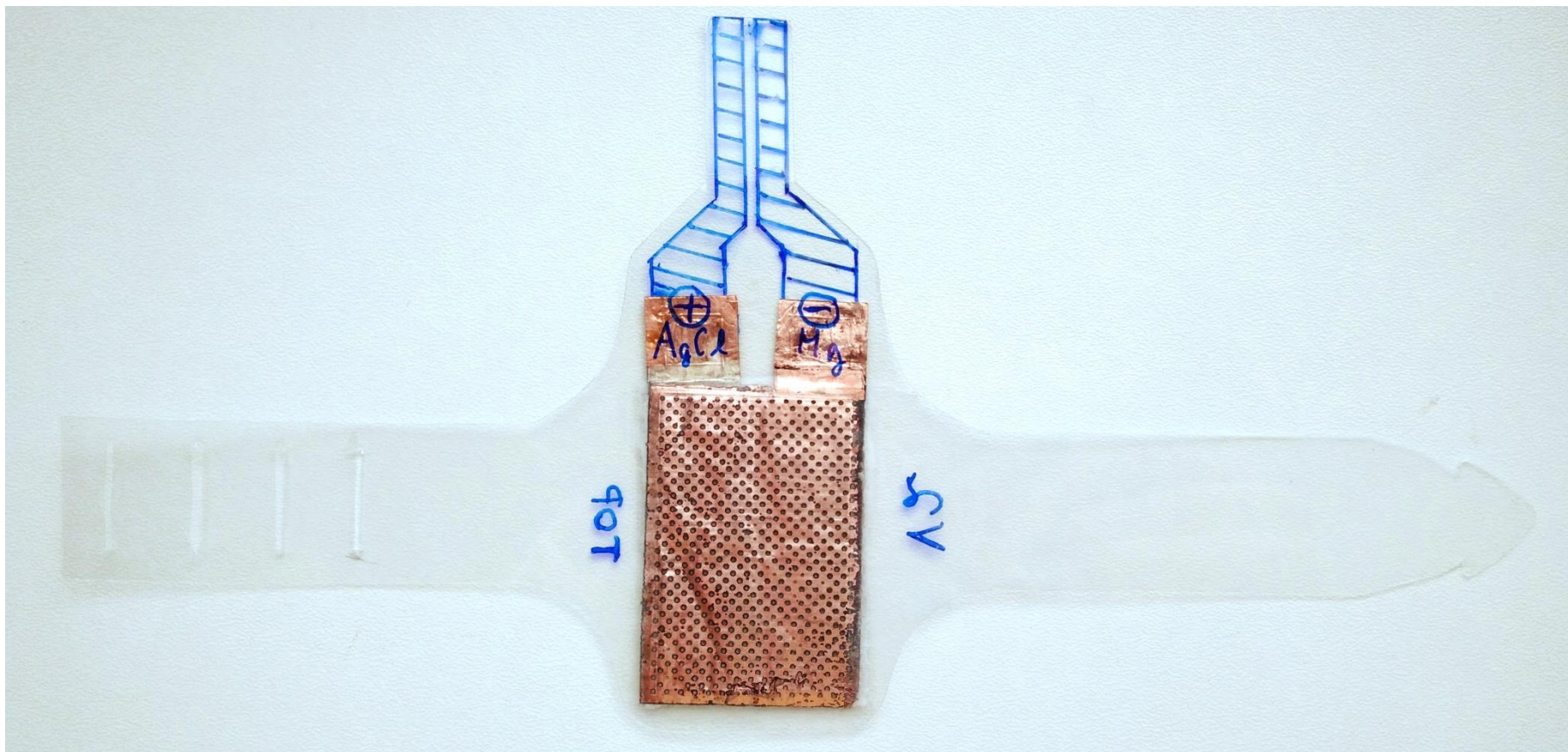
A TABUĽKA ŠTANDARDNÝCH ELEKTRÓDOVÝCH POTENCIÁLOV

A.1 Štandardné elektródové potenciály vo vodnom roztoku pri 25 °C

Reakcia na katóde (redukcia)	E° [V]	Reakcia na katóde (redukcia)	E° [V]
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,04	$\text{IO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0,49
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,92	$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,52
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,76	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0,54
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71	$\text{ClO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0,59
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,38	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0,77
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0,8
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0,8
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0,85
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74	$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0,9
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,41	$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	0,9
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,4	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,96
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,23	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1,07
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,23
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,33
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,04	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1,36
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	1,44
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0,15	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,49
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	0,16	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,78
$\text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0,17	$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1,82
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	0,22	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2,01
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0,34	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	2,07
$\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0,35	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2,87

B POHLAD NA ZOSTAVENÝ GENERÁTOR ENERGIE

B.1 Druhý prototyp generátora energie pracujúcom na koži človeka



B.2 Pripnutie druhého prototypu na zápěstie ruky

